



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“Evaluación de inhibidores de corrosión en
medio ácido amargo”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Presenta:

Benjamín Esparza Zúñiga

Director:

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

Pachuca de Soto, Hidalgo. Agosto 2007.

DEDICATORIA

Agradezco a Dios, a Cristo y al Espíritu Santo, por todas y cada una de las Bendiciones que me han dado, por su fidelidad constante, además de ser proveedores de todas mis necesidades, y por darme entendimiento para madurar y adquirir los conocimientos necesarios para ser un buen hombre.

A mi Mamá Mary por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, por sus consejos y dedicación para formar la persona que soy, así como haber confiado en mi para cumplir este gran objetivo, que es ser un Ingeniero.

A mi Esposa y amiga, Brenda, por el amor y la paciencia brindados durante estos años, ya que juntos logramos el objetivo.

A mi Princesa Cosette, por ser el motivo para alcanzar la meta, a ti hija que hiciste que mi vida cambiara por el amor que te tengo.

A mi hermana Estella quien es un ejemplo a seguir por la constancia que tiene para alcanzar sus objetivos y por todo su apoyo incondicional durante estos últimos años.

A mi hermano César por ser un amigo, más que un hermano, con quien he compartido muchas cosas.

A mis abuelitos Panchito[‡] y Juanita, por su amor incondicional y por que sentaron las bases de mi educación para ser el hombre que soy.

A mis Padrinos Arturo e Hilda, por sus consejos y ayuda en los momentos en que más los necesitaba.

A mi Tía Juanis y a mi Primo Beto, por su apoyo en los momentos difíciles, además de que han sido una guía en mi camino.

A mi Tío Dicky, quien me ha compartido sus conocimientos y por su apoyo incondicional.

A todos mis Tíos y Primos, por ser la gran Familia que somos.

Al Dr. Victor Reyes quien más que un Tutor, fue un amigo, un guía, durante este camino de aprendizaje.

A G R A D E C I M I E N T O S

A la Doctora María Aurora Veloz Rodríguez por el tiempo y dedicación que me dio para la realización de este trabajo.

Al Doctor Víctor Esteban Reyes Cruz por la asesoría y las técnicas para aprender a manejar los equipos.

Al Doctor Rafael Martínez Palou, por haberme proporcionado un compuesto orgánico (“Bencimidazol-2-tiona”), que se desarrolló en el IMP.

A la Doctora Rosa Ángeles Vázquez García, por sintetizar y proporcionar los dos compuesto utilizados como inhibidores de corrosión (Isoftaldehido 5,7dicloro8-Hidróxiqualdina, Tereftaldehido + 5,7-dicloro2-metil-8-quinolinol) y por la asesoría en la interpretación de las características de dichos compuestos.

Quiero agradecer a todos las personas que han fungido como revisores y críticos de este trabajo: Dra Ana María Bolarín Miró, Dr. Juan Coreño Alonso, Dr. Félix Sánchez De Jesús, Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz, Mtro. Martín Reyes Pérez, Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y la Dra. María Aurora Veloz Rodríguez.

Al programa de mejoramiento del profesorado (PROMEP) por proyecto PROMEP UAEHGO-PTC-293 que me apoyó económicamente en la realización de mi trabajo de tesis.

RESUMEN

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica de cuatro compuestos orgánicos que tienen propiedades de inhibición a la corrosión. Tales compuestos fueron utilizados en un sistema de acero al carbono SAE 1018, sumergido en una solución NACE TM 0177 [0.04M de ácido acético (CH_3COOH), acetato de sodio (NaCOOCH_3), $\text{pH} = 3.5$ y 30,172 ppm Cl^- como NaCl (0.52 M Cl^-)] saturada con H_2S a 25°C . La evaluación de los compuestos se realizó utilizando polarización lineal (± 20 mV sobre el potencial de corrosión) y curvas de polarización (± 300 mV sobre el potencial de corrosión); sin agitación y con agitación a una velocidad de 1000 revoluciones por minuto, usando un electrodo de disco rotatorio.

Los cuatro compuestos orgánicos evaluados son: a) Bencimidazol-2-tiona, b) Isoftaldehido + 5,7-dicloro8-Hidróxiquinaldina, c) Tereftaldehido + 5,7-dicloro2-metil-8-quinolinol y d) 2-Piridin-2-yl-oxazolo[4,5-b]piridina, utilizando para la evaluación diferentes concentraciones de los mismos por separado.

Los resultados indican que los compuestos, seleccionados para medios ácidos, funcionan como inhibidores de corrosión mientras no se tenga agitación en el sistema; mientras que la película de productos de corrosión o del compuesto es removida con la agitación. No obstante, el compuesto Tereftaldehido + 5,7-dicloro2-metil-8-quinolinol presentó eficiencias medianamente razonables, dando lugar a una nueva ruta de experimentación para trabajos futuros.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	v
ÍNDICE GENERAL	vi
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS	ix
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS.....	3
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS PARTICULARES	3
JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPITULO I ANTECEDENTES	5
I.1 Antecedentes Históricos del proyecto	7
CAPITULO II CONCEPTOS FUNDAMENTALES	9
II-1 ¿Por qué existe la corrosión?	9
II-2 Mecanismo de la corrosión de los metales ultrapuros	13
II-2-1 ¿Cuál es la reacción de reducción en la corrosión?	15
II-3 Termodinámica y estabilidad de los metales	16
II-4 Corriente de corrosión y potencial de corrosión	20
II-5 Comprensión de la corrosión en función de los diagramas de Evans	21
II-6 Prevención y Control de la corrosión.....	26
II-6-1 Métodos preventivos.....	26
II-6-1-1 Diseño.....	26
II-6-1-2 Elección del material	28
II-6-1-3 Concepción de la pieza.....	28
II-6-1-4 Galvanoplastia.....	28
II-6-2 Control de la corrosión.....	29

II-6-2-1 Recubrimientos metálicos	30
II-6-2-2 Recubrimientos inorgánicos.....	31
II-6-2-3 Recubrimientos orgánicos.....	31
II-6-2-4 Alteración por el entorno.....	32
II-6-2-5 Aplicación de inhibidores asociados a una película de fijación.....	32
II-7 Técnicas de evaluación de las velocidades de corrosión	36
II-8 Técnicas Electroquímicas.....	38
CAPITULO III METODOLOGÍA.....	41
III-1 Pasos de la metodología	41
III-2 Diagrama de flujo.....	45
CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES	48
IV-1 Evaluación del efecto de la concentración de los diferentes compuestos en el sistema.....	48
IV-1.1 Curvas de polarización de los compuestos obtenidas variando la concentración	48
IV-1.1.1 Piridin.....	49
IV-1.1.2 Tere	51
IV-1.1.3 Iso.....	52
IV-1.1.4 Bencimidazol.	54
IV-2 Comparación de las curvas de polarización de los diferentes compuestos sin agitación con variación de la concentración.....	56
IV-3 Extracción de los parámetros de corrosión a partir de las curvas de polarización.....	59
IV-5 Curvas de polarización obtenidas con los diferentes compuestos y con agitación	65
CONCLUSIONES GENERALES	71
BIBLIOGRAFÍA.....	73

APÉNDICE A	I
MEDIDA DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	I
APÉNDICE B	III
Cálculo de la eficiencia de inhibición a la corrosión	III

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Tabla II-1. Productos y energética general para las reacciones espontáneas de corrosión	17
Tabla III-1. Estructura (fórmula), nombre y denominación de los compuestos utilizados en este trabajo.....	47
Tabla IV-1 Parámetros de corrosión extraídos a partir de las curvas de polarización para los diferentes compuestos; a 25, 50 y 100 ppm de concentración y en ausencia y presencia de 1000 rpm de agitación.	64
Figura II-1 Pilas de producción de energía Cu- Zn conectada a una carga externa.	12
Figura II-2 Reacciones electródicas de transferencias de carga de un metal que se corroe sumergido en un electrolito.	14
Figura II-3 Diagrama de disolución de un metal con relación al potencial – pH. ..	18
Figura II-4 Grafica de reducción del hierro dulce a un pH determinado..	19
Figura II-5 Curva que represente la variación del potencial de un electrodo de un metal en disolución.	22
Figura II-6 Disolución y reducción para determinar el potencial de corrosión de un metal.	23
Figura II-7 El cambio de las densidades de corriente de intercambio produce un desplazamiento del potencial de corrosión desde un valor medio hacia el potencial de equilibrio de (a) la disolución del metal o (b) la reacción de reducción.....	23
Figura II-8 Diagramas de Evans: a) Influencia de las pendientes de Tafel, b) influencia de potenciales de equilibrio, c) efecto del control por transporte de masa sobre la corriente de reducción	24
Figura II-9 Cuando se presenta en la disolución una caída de potencial (IR) las dos curvas potencial—intensidad no se cortan para el valor correspondiente.	25
Figura II-10. Esquema de un Potenciostato.....	38
Figura II-11. Se presenta el diagrama que se obtiene para el caso de un acero en una solución de ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄	39
Figura III.1 Arreglo de la celda.....	43

Figura III.2 AUTOLAB acoplado al equipo de computo para la obtención de datos experimentales.....	44
Figura III.3 Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo en esta tesis.....	46
Figura IV-1. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Piridin sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	49
Figura IV-2. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Piridin con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	50
Figura IV-3. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Tere sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	51
Figura IV-4. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Tere con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	52
Figura IV-5. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Iso sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	53
Figura IV-6. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Iso con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	54
Figura IV-7. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Bencimidazol sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	55
Figura IV-8. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Bencimidazol con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	56
Figura IV-9. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.....	57
Figura IV-10. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177,	

en ausencia y presencia de 50 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s. 58

Figura IV-11. *Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s. 59*

Figura IV. 12. *Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25 ppm con 1000 rpm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s..... 66*

Figura IV-13. *Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 50 ppm con 1000 rpm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s..... 67*

INTRODUCCIÓN

Los inhibidores de corrosión han sido, durante las últimas décadas, la respuesta a la pregunta ¿Cómo hacer que los equipos metálicos utilizados en la industria duren más o no se corroan tan rápido? La búsqueda de compuestos que sean cada vez más efectivos depende tanto de la facilidad con que éstos puedan ser obtenidos en grandes cantidades, así como del conocimiento del medio en el que se aplicarán dichos compuestos.

Actualmente la aplicación de inhibidores de la corrosión en la industria está sujeta principalmente a que la evaluación de los mismos en laboratorio sea satisfactoria y que los medios en los que se realice la evaluación sean lo más parecidos posible a aquellos en los que se aplicarán los compuestos.

Algunos de los compuestos orgánicos que poseen mejores características de inhibición de la corrosión son aquellos que por sus propiedades físicas y químicas de distribución de cargas y enlaces químicos [1] poseen cierta afinidad por los metales.

En trabajos anteriores [2,3,4] se propusieron algunos compuestos orgánicos que han mostrado buenas características de inhibición a la corrosión en presencia de cloruros en un ambiente corrosivo tipo NACE TM 0177 [5]. De estos compuestos se seleccionaron cuatro que presentaron los mejores resultados de inhibición a la corrosión en ausencia de H₂S y en este trabajo se evaluaron dichos compuestos

en presencia de H_2S , con el propósito de seleccionar aquellos con mejor eficiencia de inhibición a la corrosión. Es importante mencionar que aún cuando no se tengan eficiencias por encima del 90%, los compuestos seleccionados serán susceptibles de modificaciones estructurales (por ejemplo, mediante la adición de sustituyentes), a través de la síntesis química, que les permita mejorar sus resultados; lo cual ya no está en el alcance de este trabajo.

Por otra parte, cabe mencionar que este trabajo forma parte de un proyecto de investigación básica que busca encontrar inhibidores de corrosión que puedan ser utilizados en ambientes ácidos amargos, cuyos efectos de ampollamiento, fragilización o agrietamiento, sobre acero al carbono, puedan ser disminuidos mediante el uso de pequeñas cantidades de los mismos. De esta manera, en este escrito, se situará al lector en el ámbito actual de la investigación de inhibidores de corrosión, mediante los antecedentes del proyecto descritos en el primer capítulo.

El tema de inhibidores de corrosión, se explica brevemente en el segundo capítulo. De la misma manera, se hace mención de los conceptos fundamentales, que permiten soportar los resultados de esta tesis. En el capítulo III se describe la metodología que se utilizó para la evaluación de los inhibidores de corrosión, mientras que los resultados de dicha evaluación y la discusión de los mismos se presenta en el capítulo IV. Finalmente, se muestran las conclusiones, bibliografía referida y algunos temas en los anexos que podrán facilitar la comprensión de la importancia de este trabajo.

OBJETIVOS

Los objetivos que se plantean para esta investigación son:

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la eficiencia de inhibición de cuatro compuestos con características de inhibición a la corrosión utilizando técnicas electroquímicas de polarización lineal (PL) y curvas de polarización de Tafel (PT), en un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución tipo NACE TM 0177, saturada con ácido sulfhídrico (H_2S) con y sin agitación; con la finalidad de determinar cuál de ellos ofrece una posibilidad más adecuada para el desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Evaluar la eficiencia de inhibición a la corrosión que tienen los compuestos en medio ácido amargo, utilizando polarización lineal (PL) y curvas de polarización de Tafel (PT), sin agitación y con agitación, utilizando diferentes concentraciones de los mismos, por separado.
2. Determinar los parámetros de corrosión: Potencial de corrosión (E_{corr}), Resistencia de polarización (R_p), corriente de corrosión (I_{corr}) y eficiencia de inhibición a la corrosión (%E) mediante los resultados obtenidos por PL y PT.

3. Determinar cuál de los inhibidores es más efectivo y en qué concentración, de acuerdo con los parámetros de corrosión determinados.

JUSTIFICACIÓN

La evaluación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, en presencia de diferentes compuestos, en ambientes de refinación del petróleo, es un tema de suma importancia en las últimas fechas, donde se busca la optimización en las operaciones de las plantas de proceso y la mayor durabilidad de los equipos utilizados en las mismas. El uso de inhibidores de corrosión ha proporcionado, por mucho tiempo, una solución a los daños ocasionados por la corrosión en la industria, sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos, la selección de un inhibidor de corrosión no es fácil.

Para el caso de inhibidores de corrosión que se aplicarán en la industria del petróleo, entre los principales agentes corrosivos que tienen que ser considerados se encuentran los cloruros, el hidrógeno atómico y el H_2S . Así que, si los compuestos seleccionados son resistentes a estos agentes corrosivos, se puede decir que cuentan con grandes posibilidades de llegar a ser aplicados en la industria. Ante lo descrito, es importante realizar una selección adecuada de compuestos con características de inhibición a la corrosión, que permita determinar aquellos que pueden ser precursores de inhibidores de corrosión para uso en ambientes “ácidos amargos”, denominados así por la presencia de altas cantidades de H^+ y H_2S .

CAPITULO I

ANTECEDENTES

En la actualidad se tiene una gran variedad de metales que serán utilizados de acuerdo al tipo de ambiente en el que serán expuestos. Dichos materiales ofrecerán una mayor o menor resistencia a la corrosión que dependerá de su naturaleza y de los agentes corrosivos presentes.

La corrosión del acero en medios acuosos conteniendo H_2S es de gran interés en la industria del petróleo y del gas [6], ya que entre los agentes corrosivos más importantes en la destilación de las plantas primarias están los cloruros, ácidos orgánicos y el H_2S [5]. Por esta razón es importante realizar una evaluación de la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos, en ambientes de refinación del petróleo, con la finalidad de alcanzar la optimización en la operación de las plantas de proceso, así como una mayor durabilidad de los equipos utilizados en las mismas.

Usualmente, se dice que los inhibidores de corrosión protegen el metal por adsorción en su superficie y retardan la disolución y desgaste del metal en un medio agresivo; por lo que una selección apropiada del inhibidor para el metal es muy importante [7]. El número de inhibidores de corrosión disponibles es muy grande y la elección dependerá del metal que se protegerá, de la naturaleza del

ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentren sometidos [1].

En la literatura existe una gran cantidad de trabajos que reportan el uso de compuestos de tipo orgánico cuyas características de inhibición a la corrosión pudieran ser explotadas; en general, los compuestos orgánicos tales como aminas y compuestos heterocíclicos, han sido utilizados como inhibidores en aplicaciones industriales [8]. Por otro lado, los compuestos orgánicos que contienen átomos de nitrógeno son comúnmente usados para disminuir el ataque de la corrosión [9]. Así mismo, muchos estudios indican que el nitrógeno contenido en compuestos orgánicos tiene un mejor comportamiento en un medio ácido en presencia de cloruros que en un medio ácido con sulfuros [10], por lo que es importante realizar los estudios en un medio en presencia de H_2S .

En los últimos años, se ha intentado introducir el uso de las técnicas electroquímicas como herramientas en la medición instantánea de la corrosión en materiales metálicos, logrando proponer mecanismos para ambientes corrosivos de métodos técnicos ya utilizados en la industria con algún fin específico. Tal es el caso de los estudios realizados en [1,11], donde se ha planteado un mecanismo de corrosión, para un sistema compuesto de acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada tipo NACE TM 0177 (conteniendo ácido acético, acetatos cloruros y H_2S). El método NACE TM 0177 [5] es uno de los más utilizados para la evaluación de metales y aleaciones sometidos a la corrosión bajo tensión y/o ampollamiento, muy común en la industria del petróleo. El mecanismo de corrosión propuesto para este medio [5] sirvió como punto de partida para el

análisis de los resultados de la aplicación de las técnicas de evaluación de la eficiencia de inhibición a la corrosión en este trabajo.

I.1 Antecedentes Históricos del proyecto

En 1997 se generó un proyecto de colaboración entre la UAMI y el IMP, en el que se pretendía sustituir el uso de las técnicas gravimétricas en la evaluación de inhibidores de corrosión, por técnicas electroquímicas que permitieran, además, conocer los mecanismos de inhibición de los compuestos utilizados en la industria del petróleo.

Debido a, la gran variedad de ambientes corrosivos utilizados y el escaso conocimiento de los mecanismos de corrosión en dicha industria, provocó que se iniciara el estudio desde la estandarización de ambientes corrosivos y se determinaran los mecanismos de corrosión en los mismos. Así, por ejemplo, Cabrera- Sierra y Cols. [12] E. Sosa y Cols.[13], y Veloz-Rodríguez M. A. [1] realizaron estudios de mecanismos de corrosión en ambientes amargos alcalinos y ácidos de la industria del petróleo, de tal forma que el estudio continuaría con la determinación de los mecanismos de inhibición de los compuestos utilizados como inhibidores de corrosión.

Este trabajo se planteó, como una continuación al estudio del mecanismo de inhibición de la corrosión en medios ácidos amargos realizado por M. A. Veloz [1] y la selección de inhibidores en medio ácido realizada por J. O. Alvarado [3] en un ambiente tipo NACE TM0177 [5] (pH amortiguado a 3.5 con una composición de

0.4% NaCOOCH_3 , 0.23% CH_3COOH y 5% NaCl , porcentaje en peso) así como contribuir en el diseño y selección de inhibidores de corrosión adecuados al uso en ambientes ácidos amargos de la industria petrolera.

CAPITULO II

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En este capítulo, se muestran los conceptos fundamentales de varios temas de suma importancia, con el fin de proveer al lector de algunas herramientas que mejoren la comprensión de la importancia de este trabajo.

II-1 ¿Por qué existe la corrosión?

La corrosión de los metales es en cierto sentido inevitable, una pequeña venganza que se toma la naturaleza por la continua explotación a que la tiene sometida el hombre. Ahora bien, los metales, salvo alguna que otra rara excepción, como los metales nobles (oro, platino, etc.), no existen como tales en naturaleza, sino combinados con otros elementos químicos formando los minerales, como los óxidos, sulfuros, carbonatos, etc.

Para la obtención de los metales en estado puro, se debe recurrir a su separación a partir de sus minerales, lo cual supone un gran aporte energético. Solo por mencionar un ejemplo, es necesario un enorme consumo de energía eléctrica en el funcionamiento de una acería para obtener un material tan indispensable para el desarrollo actual, como el acero. Aún cuando el acero es producido

adecuadamente, éste rápidamente inicia el periodo de retorno a su estado natural, formando los óxidos de hierro.

Esta tendencia de regresar a su estado original no debe extrañar. Si después de milenios, el hierro se encuentra en los yacimientos bajo la forma de óxido, es que este compuesto representa el estado más estable del hierro respecto al medio ambiente. Nótese que el mineral de hierro más común, la hematita, es un óxido de hierro, Fe_2O_3 [14] y el producto más común de la corrosión del hierro, la herrumbre, tiene la misma composición química.

Un metal susceptible a la corrosión, como el acero, resulta que proviene de óxidos metálicos, a los cuales se les somete a un tratamiento determinado para obtener, precisamente hierro. La tendencia del hierro a volver a su estado natural de óxido metálico es tanto más fuerte, cuanto que la energía necesaria para extraer el metal del mineral es mayor.

El aluminio es otro ejemplo de metal que obtenido en estado puro se oxida rápidamente, formándose sobre su superficie una capa de alúmina (Al_2O_3 , óxido de aluminio). La razón de ello estriba en el gran aporte energético que hay que realizar para obtener una determinada cantidad del metal a partir del mineral, bauxita (Al_2O_3) en este caso [14].

Entonces, la fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada (oxidada). Para alcanzar este estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos (minerales), es necesario que el metal absorba y almacene

una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (ó corrosión).

La cantidad de energía requerida y almacenada varía de un metal a otro. Es relativamente alta para metales como el magnesio, el aluminio y el hierro y relativamente baja para el cobre y la plata.

Los metales como el hierro, aluminio, cobre, níquel y todas sus aleaciones se alteran y pierden sus buenas propiedades mecánicas cuando permanecen a la intemperie sin protección. La estabilidad de los metales viene condicionada por la interfase entre estos metales y su ambiente. La resistencia interna de un metal queda influida, a la larga, por lo que sucede en su superficie.

Las reacciones de transferencia de carga son el origen de la inestabilidad de una superficie. La atmósfera es esencialmente aire húmedo que contiene CO_2 (las atmósferas marinas están formadas por aire húmedo que contiene cloruro de sodio en suspensión) disuelto. La humedad, en contacto con la atmósfera terrestre se convierte en un medio iónicamente conductor, es decir, un electrolito.

Ya que los metales se vuelven inestables al ponerse en contacto con la humedad, cabe pensar que esta inestabilidad se debe a reacciones de transferencia de electrones que se suceden en la interfase entre el metal y el medio ambiente. Por lo tanto, mantener un metal aislado de la humedad o en el vacío, supone prevenir las reacciones redox [14].

Un metal que sufre de corrosión es análogo a una pila productora de energía en cortocircuito. Las reacciones redox son la base de las pilas productoras de sustancias, por métodos electroquímicos, alimentadas por una fuente externa y de las pilas de producción de energía que actúan sobre una resistencia externa. En la figura II-1 se muestra un esquema para una pila de Cu y Zn en la que las reacciones de disolución de Zn y depósito de Cu se dan como resultado la aplicación de una carga externa.

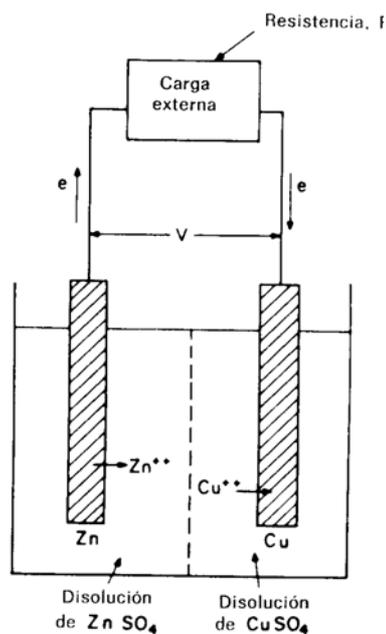
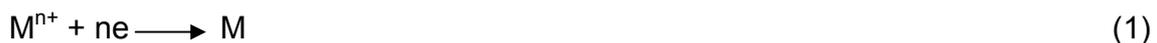


Figura II-1 Pilas de producción de energía Cu- Zn conectada a una carga externa.

II-2 Mecanismo de la corrosión de los metales ultrapuros

De acuerdo con la teoría de los pares locales [15], cabría esperar que no se corroiera un metal ultrapuro, esto es, sin inclusiones de impurezas. En general, cuanto más puro es un metal, tanto más estable es en un ambiente acuoso, pero incluso así un metal ultra puro se corroe.

Wagner y Traud [15] sugirieron el mecanismo básico de la inestabilidad de los metales ultrapuros. Esencialmente afirman en su teoría que para que se produzca corrosión no es necesario que existan zonas espacialmente separadas que actúen como aceptoras de electrones y como fuentes de electrones, respectivamente, sobre el metal que se corroe. Por tanto, las impurezas u otras heterogeneidades de la superficie, no son indispensables para que tenga lugar la corrosión. La condición necesaria y suficiente para que ésta ocurra, es que la reacción de disolución del metal y alguna reacción de reducción se desarrollen simultáneamente, en la interfase metal-ambiente. Para que estos dos procesos ocurran simultáneamente, basta y es suficiente que la diferencia de potencial a través de la interfase sea más positiva que el potencial de la reacción de reducción (reacción 1) y más negativo que el potencial de la reacción de reducción, en que participan los aceptores de electrones que contiene el electrolito (reacción 2).



Por tanto, cuando las zonasceptoras y fuente de electrones son diferentes en el espacio y en el tiempo, se tiene la teoría homogénea de la corrosión de Wagner-Traud. Este mecanismo requiere una superficie metálica homogénea, lo que se debe a que las heterogeneidades tienden a fijar las reacciones de reducción y de oxidación con formación de zonasceptoras de electrones y fuente estable de electrones.

Sin embargo, en algunas situaciones prácticas, existen heterogeneidades de un tipo o de otro. Las impurezas son del tipo más obvio de heterogeneidades, pero también lo son, las diferentes fases de una aleación o bien de un metal con una distribución no homogénea de tensiones o con un desigual acceso a los aceptores de electrones.

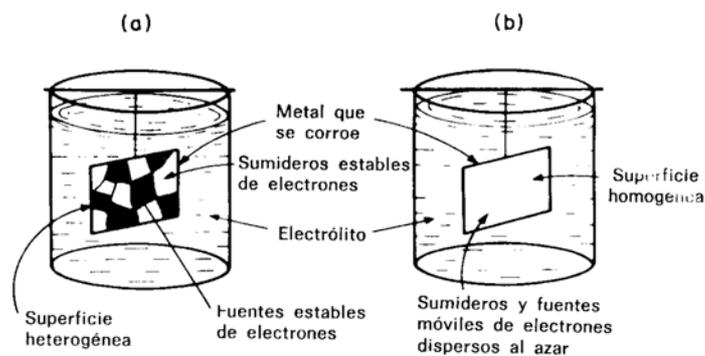


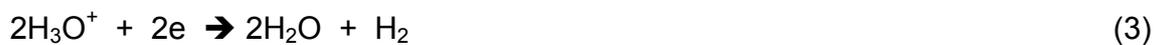
Figura II-2 Reacciones electrónicas de transferencias de carga de un metal que se corroe sumergido en un electrolito.

La teoría homogénea de la corrosión [15] subraya que, independientemente de la presencia o ausencia de impurezas, “los metales se vuelven inestables a consecuencia de que se producen simultáneamente diferentes reacciones

electrónicas de transferencia de cargas y en opuestas direcciones en la superficie” como se muestra en la figura II-2

II-2-1 ¿Cuál es la reacción de reducción en la corrosión?

Teóricamente, puede ser cualquier reacción que tenga un potencial más positivo que el potencial de equilibrio de la reacción 2, en la que A es una especie aceptora de electrones presente en el electrolito que se encuentre en contacto con el metal que experimenta la corrosión. En los electrolitos acuosos, los aceptores de electrones que invariablemente están presente son los iones H_3O^+ y el oxígeno disuelto, siendo las reacciones (3,4) de reducción correspondientes:



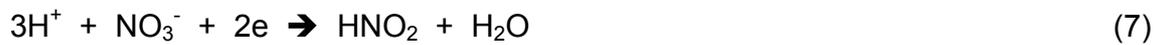
Estas dos reacciones son para disoluciones ácidas; mientras que para disoluciones alcalinas se tiene la siguiente:



El electrolito también puede contener especies como los iones Fe^{3+} o ácido nítrico, en cuyo caso es posible que se desarrollen reacciones adicionales de reducción del tipo:



O bien:



II-3 Termodinámica y estabilidad de los metales

Cuando se habla de estabilidad en los metales, se puede utilizar la relación entre la variación de energía libre y el potencial de equilibrio para obtener los cambios de energía libre y de las reacciones de oxidación y de reducción.

La suma de los dos cambios de energía libre del proceso da la variación total de energía libre del proceso de corrosión.

$$\Delta G = -nFV \quad (8)$$

Si este cambio total de energía libre es negativo, la corrosión del metal tendrá lugar espontáneamente. En la tabla II-1, se indica el cambio de energía libre calculado para las reacciones de corrosión de diferentes metales con

desprendimiento de hidrógeno y reducción de oxígeno, como reacciones de reducción.

Tabla II-1. Productos y energética general para las reacciones espontáneas de corrosión

Metal	Producto sólido,	Tipo hidrógeno, $p_{H_2} = 1,0 \text{ atm}$	Tipo oxígeno, $p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$
		Variación de energía libre a 25 °C, cal g mol ⁻¹ de metal	
Plata	Ag ₂ O	+ 27 000	- 1 080
Cobre	CuO	+ 24 800	- 37 450
	Cu(OH) ₂	+ 27 800	- 28 300
	Cu ₂ O	+ 9 500	- 18 600
Plomo	PbO (rojo)	+ 11 500	- 44 600
Níquel	Ni(OH) ₂	+ 7 800	- 48 500
Cadmio	Cd(OH) ₂	+ 600	- 55 600
Hierro	Fe(OH) ₃	+ 4 700	- 80 000
	Fe(OH) ₂	- 2 260	- 58 500
	Fe ₃ O ₄	- 5 020	- 80 000
Cinc	Zn(OH) ₂ (?)	- 19 240	- 75 200
Cromo	Cr(OH) ₃	- 32 500	- 117 000
Aluminio	Al(OH) ₃ (?)	- 102 570	- 180 700
Magnesio	Mg(OH) ₂	- 84 000	- 140 000

L. La Que y H. R. Copson, eds., *Corrosion Resistance of Metals and Alloys*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1963.

Sin embargo, se dispone de un camino más breve que se basa en la representación del potencial en función de pH y de los potenciales de equilibrio. Este camino es el siguiente: supóngase que la reacción (1) no comporta transferencia de protones. En este caso, su potencial de equilibrio será independiente del pH y por tanto se podrá representar en el diagrama potencial-pH en forma de una línea recta paralela al eje del pH (figura II-3).

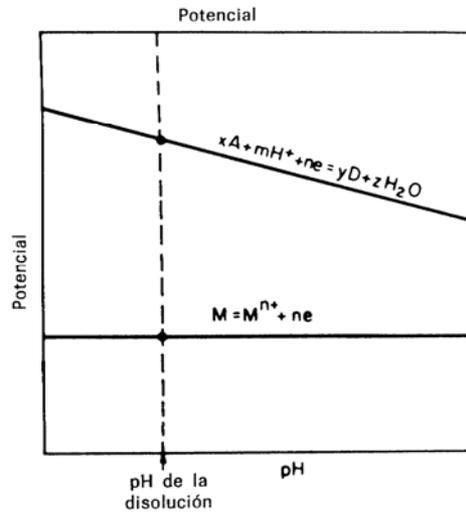


Figura II-3 Diagrama de disolución de un metal con relación al potencial – pH.

Por otro lado, se considera el aceptor de electrones A, presente en la disolución, que está en contacto con el metal M y se calcula el potencial de equilibrio para sus reacciones.

Admitiendo que el proceso conlleva una transferencia de protones, es decir:



Y puesto que esta reacción incluye transferencia de electrones y también de protones, su potencial de equilibrio, variará con el pH y se puede representar por una línea recta, de pendiente negativa, en el diagrama potencial-pH.

Cuando ya se dispone de un diagrama potencial-pH con las líneas trazadas para las reacciones 1 y 9:

Solo falta trazar una línea perpendicular al eje del pH, para el valor de pH que corresponda a la disolución (ver figura II-3). Sí esta línea corta a la línea de la reacción 1 a un valor más negativo del potencial que el correspondiente a la intersección con la línea de la reacción 9, se deduce una conclusión sencilla. La reacción 1 tiende a producirse espontáneamente en el sentido de la oxidación si se proporciona un camino para el flujo de los electrones desde la zona fuente de electrones para la reacción de oxidación a la zona aceptora de la de reducción. Entonces se dice que el metal M se corroe espontáneamente. Basándose en eso, se deduce claramente de la figura II-4 que si en la disolución contenida en el recipiente de acero dulce hay iones Fe^{2+} a una concentración de actividad unidad y si el $\text{pH}=2$, el material de que está elaborado debe tender a disolverse. Por tanto, debe rechazarse por ser material inadecuado para contener una disolución a $\text{pH}=2$.

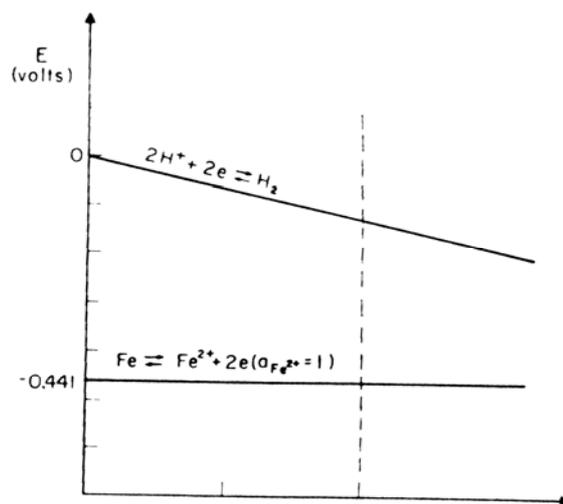


Figura II-4 Grafica de reducción del hierro dulce a un pH determinado...

II-4 Corriente de corrosión y potencial de corrosión

Si se considera un sistema formado por un metal que se corroe en un electrolito, el proceso de corrosión incluye una reacción de oxidación, de disolución de un metal en la zona fuente de electrones del metal y de reducción en las zonas que sonceptoras de electrones (esta representación es aplicable a un metal que se corroe según el mecanismo de Wagner-Traud [15], siempre que se imagine que las zonas fuente y aceptora de electrones se contraen hasta alcanzar dimensiones atómicas y se considere la situación en un momento dado). Como ya ha sido indicado, el metal que se corroe, equivale a una pila generadora de energía (pila Daniels por ejemplo), en cortocircuito, con las siguientes especificaciones: las zonas fuente de electrones (anódicas) y receptoras de electrones (catódicas) de la pila equivalente, productora de energía, se escogen iguales a las correspondientes zonas de la superficie del metal que se está corroyendo. De esta forma la corriente total de disolución del metal, I_M , y la corriente de reducción, I_{SO} , (no las densidades de corriente) sobre el metal que se corroe, son de la misma magnitud pero de signo opuesto, lo mismo que en una pila generadora de energía.

$$I_M = -I_{SO} \quad (10)$$

Obviamente, la velocidad de corrosión del metal viene dada directamente por la velocidad de disolución del metal; por tanto, la intensidad de la corriente de corrosión, I_{corr} , es igual a la corriente de disolución del metal, I_M .

$$I_{corr} = I_M = -I_{SO} \quad (11)$$

II-5 Comprensión de la corrosión en función de los diagramas de Evans

La mayoría de los factores que afectan a la velocidad de la corrosión se pueden comprender a partir de una superposición gráfica de las curvas de corriente-potencial para las reacciones de disolución del metal y de reducción. El principio del método de superposición gráfica es claro.

Considérese la reacción de disolución del metal, de la ecuación 1. Cabe construir una curva que represente la variación del potencial de un electrodo, M, con la corriente de oxidación que atraviesa la interfase electrodo-electrolito. La curva quedaría como se muestra en la figura II-5:

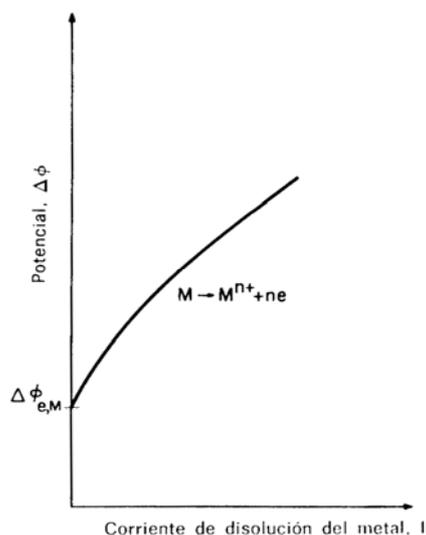


Figura II-5 Curva que represente la variación del potencial de un electrodo de un metal en disolución.

Esta curva puede obtenerse de forma experimental o a partir del conocimiento de los parámetros que determinan el sobrepotencial asociado con la densidad de corriente de oxidación. Para un sobrepotencial de concentración, este parámetro es la densidad de corriente límite y para el sobrepotencial de activación, los parámetros son la densidad de corriente de intercambio y los coeficientes de transferencia [16]. En el mismo diagrama es posible superponer una curva que represente la variación del potencial del electrodo M con la corriente asociada con la reducción de los aceptores de electrones presentes en el electrolito.

Como se mencionó anteriormente la intensidad de corriente para la que se igualan la disolución del metal y la reducción es, en realidad, la corriente de corrosión (ver figura II-6). El potencial correspondiente a la corriente de corrosión es el potencial de corrosión. Cuando solamente se utiliza la *magnitud* de las corrientes de

oxidación y de reducción en la construcción de las curvas de $\Delta\phi$ en función de I , se obtiene lo que se conoce con el nombre de diagrama de reducción, es decir, $I_{0,M} \gg I_{0,SO}$.

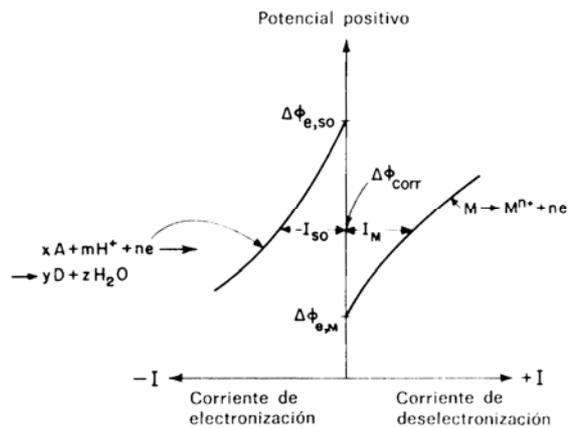


Figura II-6 Disolución y reducción para determinar el potencial de corrosión de un metal.

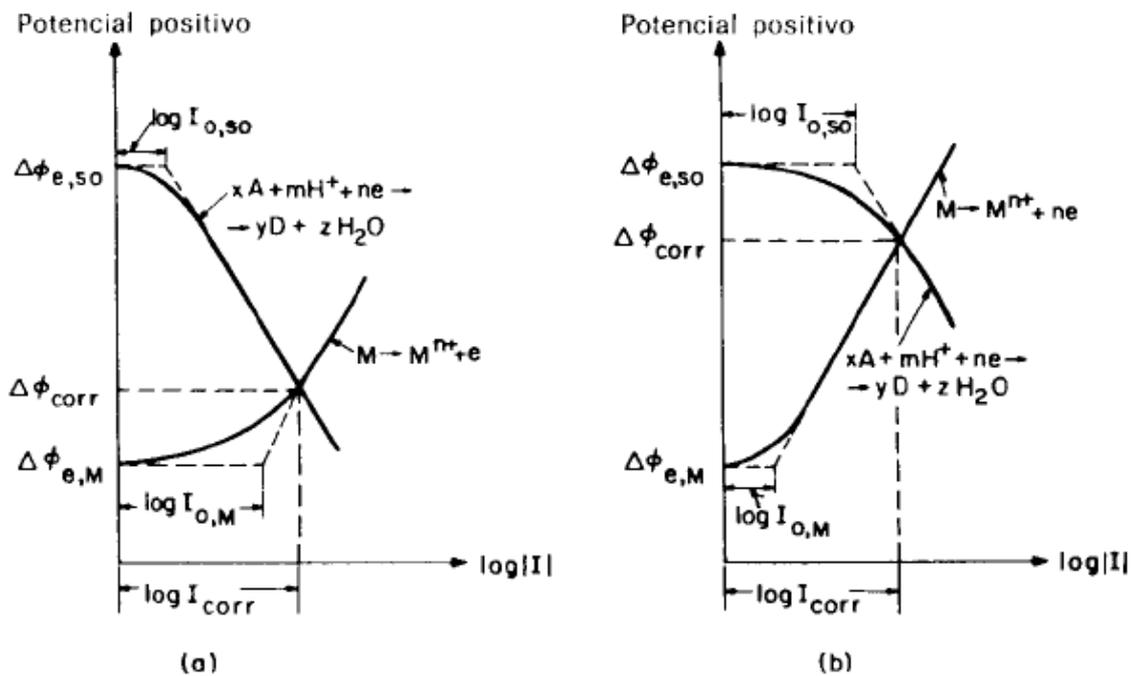


Figura II-7 El cambio de las densidades de corriente de intercambio produce un desplazamiento del potencial de corrosión desde un valor medio hacia el potencial de equilibrio de (a) la disolución del metal o (b) la reacción de reducción.

La forma particular del diagrama de Evans que se obtenga depende de las curvas corriente-potencial para las reacciones de disolución del metal y reducción. En las siguientes figuras, se representan algunos de los diagramas más comunes. Estas se refieren a situaciones en que la corriente de intercambio para la reacción de disolución del metal es mucho mayor que la correspondiente a la reducción, es decir, $I_{0,M} \gg I_{0,SO}$ (figura II.7 a) o en que $I_{0,SO} \gg I_{0,M}$ (figura II-7 b).

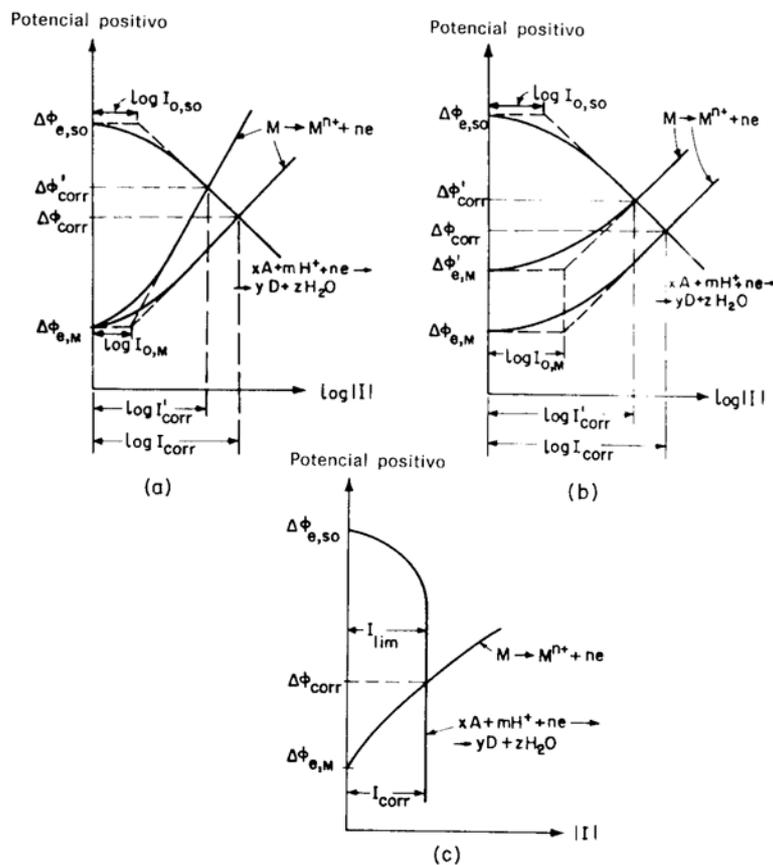


Figura II-8 Diagramas de Evans: a) Influencia de las pendientes de Tafel, b) influencia de potenciales de equilibrio, c) efecto del control por transporte de masa sobre la corriente de reducción

Los diagramas de Evans también sirven para destacar la influencia de las pendientes de Tafel (figura II-8 a), la influencia de los potenciales de equilibrio

(figura II-8 b), o el efecto del control por transporte de masa sobre la corriente de reducción (figura II-8 c).

El efecto de la caída de IR en el electrolito entre las zonas receptoras de electrones (catódicas) y fuente de electrones (anódicas) se puede asimismo representar en un diagrama de Evans (figura II-9), que en este caso pone de manifiesto la desigualdad de la diferencia de potencial metal-disolución entre ambas zonas, es decir, la anódica (o de oxidación) y la catódica (o de reducción).

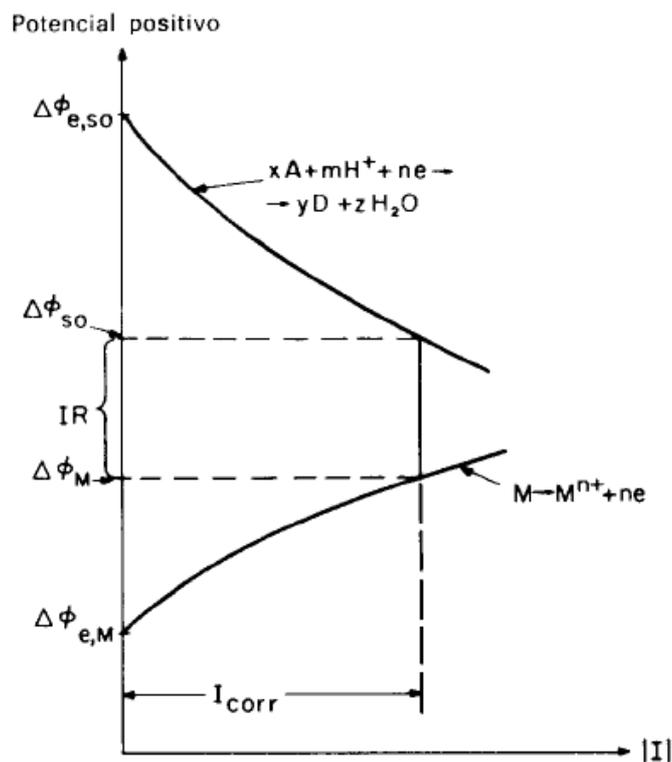


Figura II-9 Cuando se presenta en la disolución una caída de potencial (IR) las dos curvas potencial—intensidad no se cortan para el valor correspondiente.

II-6 Prevención y Control de la corrosión.

En esta sección se mencionan algunos de los métodos más importantes para llevar a cabo la prevención y control de la corrosión.

II-6-1 Métodos preventivos.

Los métodos preventivos tienen el objetivo de que la corrosión no se produzca o que los valores de velocidad de corrosión sean lo más bajos posible. Generalmente se dan antes de exponer el metal al medio corrosivo.

II-6-1-1 Diseño

Éste quizá es el método más efectivo para el control de la corrosión, ya que si se hace un buen diseño y una buena planeación se puede disminuir dicho fenómeno, a continuación se enumeran algunas reglas generales que se deben seguir:

- Se debe tener en cuenta la acción penetrante de la corrosión junto con los requerimientos de la fuerza mecánica cuando se considere el espesor del metal utilizado. Esto se utiliza para tuberías y tanques que contengan líquidos.
- Son preferibles los recipientes soldados que los remachados para disminuir la corrosión por grieta.

- Se deben usar preferiblemente metales galvánicamente similares para prevenir la corrosión galvánica. Si se atornillan metales no similares galvánicamente, se deben usar arandelas no metálicas para eliminar contactos eléctricos entre los materiales que provoquen corrosión galvánica.
- Es preciso evitar tensión excesiva y concentraciones de tensión en entornos corrosivos, para prevenir la ruptura por corrosión por esfuerzos, especialmente en aceros inoxidable, latones y otros materiales susceptibles a este tipo de corrosión.
- Se deben evitar recodos agudos en sistemas de tuberías por donde circulan fluidos. En estas áreas donde cambia la dirección del fluido bruscamente se potencia la corrosión por erosión.
- Se deben diseñar los tanques y recipientes de una manera que sean fáciles de limpiar y desaguar, ya que el estancamiento de sustancias corrosivas provoca la aparición de celdas por concentración.
- Se debe hacer un diseño eficiente de aquellas piezas que se espera queden inservibles en poco tiempo, para que sean fáciles de reemplazar.

Es importante también diseñar sistemas de calefacción que no den lugar a zonas puntuales calientes, ya que los cambios de calor ocasionan corrosión.

II-6-1-2 Elección del material

La primera idea es escoger un material que no se corroa en el ambiente considerado. Se pueden utilizar aceros inoxidable, aluminios, cerámicos, polímeros (plásticos), etc. La elección también debe tomar en cuenta las restricciones de la aplicación (masa de la pieza, resistencia a la deformación, al calor, capacidad de conducir la electricidad, etc.).

Cabe recordar que no existen materiales absolutamente incorroibles; hasta el aluminio o el acero inoxidable se puede corroer si se encuentran en presencia de agentes agresivos tales como los cloruros.

II-6-1-3 Concepción de la pieza

En la concepción, hay que evitar las zonas de confinamiento, los contactos entre materiales diferentes y las heterogeneidades en general.

Hay que prever también la importancia de la corrosión y el tiempo en el que habrá que cambiar la pieza (mantenimiento preventivo).

II-6-1-4 Galvanoplastia

La pieza se puede recubrir con una película de otro metal electrodepositado cuyo potencial de reducción es más estable que el alma de la pieza. Existe el niquelado, el zincado (galvanizado), el cobrizado y el cromado.

El cromado usado comúnmente en la industria automotriz y en la de los “fittings”* confiere una protección estable al alma de hierro con la cual se confecciona el artículo. El cromado (un depósito de cromo) no se debe confundir, con la cromatación, que es la formación de una capa de metal combinado con iones de cromo VI. En efecto, el cromo mismo no se corroe, protegiendo así la pieza, pero la mínima ralladura es catastrófica, pues la pieza hace entonces las veces de ánodo de sacrificio del cromo y se corroe a gran velocidad.

II-6-2 Control de la corrosión.

Luego de haber analizado las causas de la corrosión es momento de ver qué conocimientos se tienen hoy en día para prevenirla.

Antes de ver un análisis un tanto más profundo sobre las formas de proteger contra la corrosión, se mencionará de manera muy general, sobre la Protección Catódica y la Protección Anódica.

La **PROTECCIÓN CATÓDICA** ocurre cuando un metal es forzado a ser el cátodo de la celda corrosiva; existen dos formas de lograrlo una es lo que se denomina protección catódica por corriente impresa en donde se hace pasar sobre el material una corriente eléctrica que provoque que el material se mantenga en su estado metálico más que en su estado oxidado, es decir, se genera la reacción de reducción del metal de manera preferente. La segunda forma de protección

* Fittings se refiere al trabajo de cromado del bronce.

catódica se obtiene adhiriendo al metal (acoplándolo o recubriéndolo) de un metal que se corroa más fácilmente que él, de forma tal que esa capa que recubre al metal se corroa antes que el metal que está siendo protegido y así se evite la reacción corrosiva. Una forma muy conocida de Protección Catódica es la GALVANIZACIÓN, que consiste en cubrir un metal con Zinc para que éste se corroa primero. Lo que se hace es convertir al Zinc en un **ÁNODO DE SACRIFICIO**, porque él ha de corroerse antes que la pieza metálica protegida.

Por otro lado, la **PROTECCIÓN ANÓDICA** es un método similar que consiste en recubrir el metal con una fina capa de óxido para que no se corroa. Existen metales como el Aluminio que al contacto con el aire son capaces de generar espontáneamente esta capa de óxido y por lo tanto, se hacen resistentes a la corrosión. Aún así, la capa de óxido que recubre al metal no puede ser cualquiera. Tiene que ser adherente y muy firme, ya que de lo contrario no serviría para nada. Por ejemplo, el óxido de hierro no es capaz de proteger al hierro, porque no se adhiere a él en la forma requerida.

II-6-2-1 Recubrimientos metálicos

Los recubrimientos se aplican mediante capas finas que separen el ambiente corrosivo del metal, es decir que puedan servir como ánodos sacrificables que puedan ser corroídos en lugar del metal subyacente. Los galvanizados son un buen ejemplo de este caso. Un recubrimiento continuo de zinc y estaño aísla el acero respecto al electrolito. A veces se presentan fallas con estos metales, pero

cuando el riesgo de corrosión es muy elevado se recomienda hacer un recubrimiento con Alclad que es un producto forjado, compuesto por un núcleo de una aleación de aluminio y que tiene en una o dos superficies un recubrimiento de aluminio o aleación de aluminio que es anódico al núcleo y por lo tanto protege electroquímicamente al núcleo contra la corrosión.

II-6-2-2 Recubrimientos inorgánicos

En algunos casos es necesario hacer recubrimientos con material inorgánico, los más usados son el vidrio y los cerámicos, estos recubrimientos proporcionan acabados tersos y duraderos. Aunque si se expone un pequeño lugar anódico se experimenta una corrosión rápida pero fácil de localizar.

II-6-2-3 Recubrimientos orgánicos

El uso de pinturas, lacas, barnices y muchos materiales orgánicos poliméricos han dado muy buen resultado como protección contra la corrosión. Estos materiales proveen barreras finas tenaces y duraderas para proteger el sustrato metálico de medios corrosivos. El uso de capas orgánicas protege más el metal de la corrosión que muchos otros métodos. Aunque debe escogerse muy bien, ya que hay procesos que incluyen tratamientos con alcoholes que en algún momento pueden disolver los materiales orgánicos.

II-6-2-4 Alteración por el entorno

Las condiciones ambientales son muy importantes para el control de corrosión, algunos métodos usados son:

- Bajando la temperatura se consigue disminuir la velocidad de reacción, por ende se disminuye el riesgo de corrosión.
- Disminuyendo la velocidad de un fluido corrosivo se atenúa la corrosión por erosión. Sin embargo, para metales y aleaciones que se pasivan, es más importante evitar las disoluciones estancadas.
- Al Eliminar el oxígeno de las soluciones acuosas se aminora la corrosión, esto se ve aplicado especialmente en las calderas de agua.
- La disminución de la concentración de iones corrosivos en una solución que está corroyendo un metal puede hacer que decrezca la velocidad de corrosión, este método se utiliza principalmente en aceros inoxidables.

II-6-2-5 Aplicación de inhibidores asociados a una película de fijación

Recibe el nombre de inhibidor de corrosión cualquier sustancia que, añadida en cantidad muy pequeña a un reactivo corrosivo, disminuye o anula su agresividad frente al metal. De esta forma no se altera necesariamente la naturaleza ni la concentración del medio.

La adición de inhibidores de corrosión, que son principalmente catalizadores de retardo, disminuye las probabilidades de corrosión. Los inhibidores son de varios tipos entre los que se encuentran: los inhibidores de adsorción que forman una película protectora y los inhibidores barrederos que eliminan oxígeno. En general, los inhibidores son agentes químicos, añadidos a la solución de electrolito, que emigran preferentemente hacia la superficie del ánodo o del cátodo y producen una polarización por concentración o por resistencia.

Los inhibidores de corrosión proporcionan una barrera entre el metal y el reactivo. Las principales formas de acción son las siguientes [17]:

1º Formación de un producto insoluble. La precipitación de un producto insoluble puede tener lugar sobre los ánodos de las pilas locales, sobre los cátodos, o sobre unos y otros a la vez. A continuación se dan unos ejemplos:

- a) Inhibidores anódicos. El anión del inhibidor forma sobre los ánodos locales, con los cationes que provienen de la oxidación del metal, un compuesto insoluble. Por ejemplo, el fosfato de sodio, es un inhibidor de la corrosión del hierro por una solución acuosa de cloruro sódico gracias a la formación de fosfato de hierro sobre los ánodos.
- b) Inhibidores catódicos. El catión del inhibidor forma sobre los cátodos locales un hidróxido insoluble. Por ejemplo, el cloruro magnésico, es un inhibidor de la corrosión del hierro en el agua de mar por formar hidróxido magnésico $Mg(OH)_2$ sobre los cátodos. En este caso, caen las pinturas anticorrosivas cuyas formulaciones aparte de aportar con una película de aislamiento de

tipo epóxico fenólico o epoxi-ureico llevan asociados un paquete anticorrosivo compuesto por moléculas orgánicas o minerales aceptoras de electrones tales como los azoles.

c) Inhibidores mixtos. Actúan sobre los ánodos y cátodos. Por ejemplo, el bicarbonato cálcico, forma carbonato de hierro sobre los ánodos e hidróxido cálcico sobre los cátodos.

2º Adsorción: Constituye la forma de actuar de los inhibidores orgánicos. Esta puede ser el resultado de la existencia de fuerzas entre el inhibidor y el metal. En ese caso, se trata de una adsorción física. También puede tratarse de una adsorción química, si existe una afinidad química entre ambas partes. Los dos tipos de adsorción pueden interferir simultáneamente. En este tipo de inhibición se encuentran los inhibidores orgánicos cuyos principales representantes están constituidos por las aminas grasas y sus derivados, las sales amónicas cuaternarias, las amido-aminas, las etanolaminas, los aldehidos, los alcoholes. También, algunos compuestos que contienen uno o varios enlaces triples carbono-carbono poseen una buena acción inhibidora. Para que sea eficaz, el inhibidor debe ser soluble y la solubilidad disminuye con la longitud de la cadena.

3º Los inhibidores volátiles. Son compuestos orgánicos o minerales, líquidos o sólidos que, situados en un recinto cerrado, pueden vaporizarse y entrar en contacto con el metal a proteger. Son sustancias que actúan a distancia en medio gaseoso, y son de gran interés para las empresas, por sus características.

Los inhibidores volátiles son generalmente nitritos o carbonatos orgánicos, por ejemplo nitrito de diisopropilamina, de dicitclohexilamina. La benzilamina y la ciclohexilamina son buenos inhibidores, pero son demasiados volátiles para utilizarlos en la práctica. Los recintos en que los inhibidores deben actuar generalmente no están estancados, de manera que las sustancias demasiado volátiles son eliminadas rápidamente, debiendo usarse una cantidad muy elevada si se quiere conseguir un efecto duradero.

- a) Condiciones de utilización. Los objetos a proteger deben situarse en un recinto lo más estancado posible. El inhibidor se utiliza en forma de polvo, colocado en una bolsita o proyectado sobre el metal. También puede utilizarse una solución del inhibidor en alcohol. En los casos de protección de objetos metálicos embalados se acostumbra a utilizar un papel impregnado con el inhibidor.

Los inhibidores proporcionan una solución elegante al problema de la corrosión. Sin embargo, hay que utilizarlos con mucha prudencia, dado el gran número de factores que intervienen en los fenómenos de corrosión. Por ejemplo, la acción de un inhibidor de corrosión es muy sensible al estado de superficie del metal o al pH de la solución y una variación de estas características podrá modificar el resultado de la acción. Así mismo, la presencia de agentes corrosivos como los sulfuros o los cloruros podría generar que un inhibidor de corrosión actúe de forma diferente a como lo haría si no estuvieran presentes estos agentes aún teniendo el mismo pH.

Supóngase que se está ante el problema de decidir si un determinado metal será adecuado como material de construcción o de fabricación en un ambiente dado. El criterio real para tomar una decisión acerca de la estabilidad de un recipiente de hierro, será la magnitud de su velocidad de disolución; si posee una velocidad de corrosión despreciable y una resistencia mecánica suficiente, será adecuado para dicho fin.

La superficie está expuesta permanentemente a elementos químicos disueltos en una solución a bajas concentraciones, dichas especies son pares reductores que se oxidan ellos mismos a cambio de la pieza y además contribuyen con la pasivación o inactivación de la superficie formando micropelículas químicas estables. Estas especies se encuentran comúnmente en anticongelantes, pinturas base acuosa y otras aplicaciones.

II-7 Técnicas de evaluación de las velocidades de corrosión

El método utilizado tradicionalmente y que se viene usando hasta la fecha, es el de medida de la pérdida de peso. Como su nombre indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar esa pérdida de peso son: miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milésimas de pulgada por año (mpy, abreviatura en inglés) [18]. Así por ejemplo, si para una determinada aplicación se puede evaluar,

mediante una serie de ensayos previos, la pérdida de peso de dos aceros en el mismo medio agresivo, se tendrá una idea de qué material se podrá emplear con mayores garantías, desde un punto de vista de resistencia a la corrosión, sin tener en cuenta otros muchos requerimientos y propiedades que para el ejemplo, se supondrán iguales.

Supóngase que el resultado de los ensayos efectuados sea el que se muestra en la tabla II-2:

Tabla II-2. *Pérdida de peso para dos aceros diferentes expuestos al mismo medio*

	Pérdida de peso
Acero 1	4.1 mm/año
Acero 2	2.3 mm/año

Evidentemente, la selección en este caso favorecerá al acero con una menor velocidad de corrosión, el acero 2.

Existen otros métodos con los que se puede determinar la velocidad de la corrosión con base en las propiedades mecánicas esto se explica en el apéndice A. Sin embargo últimamente, las técnicas electroquímicas están demostrando ser más eficientes en la medición de velocidades de corrosión, así como en la evaluación de la resistencia de materiales y la conducta de inhibidores de corrosión.

II-8 Técnicas Electroquímicas

La demostrada naturaleza electroquímica (ver sección II-2) de los procesos de corrosión, especialmente de los que tienen lugar a la temperatura ambiente o a temperaturas inferiores a los 100°C (frecuente en la mayoría de procesos industriales) ha permitido la aplicación de los métodos electroquímicos modernos, al estudio de la corrosión de los metales y en consecuencia, a la medición de la velocidad de corrosión.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potencióstato. El potencióstato (figura II-10), es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando.

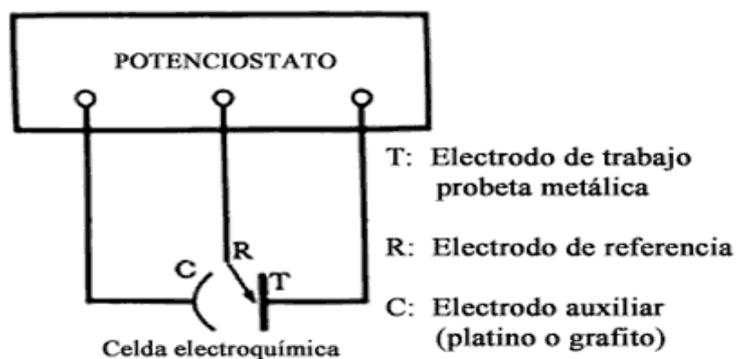


Figura II-10. Esquema de un Potenciostato.

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo).

De una manera sencilla se puede entender el funcionamiento del potencióstato. Tomando al hierro como metal de prueba: si una solución (por ejemplo, un ácido mineral) es muy agresiva con el hierro, el ataque del metal producirá un paso importante de electrones, en forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución. Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente que con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

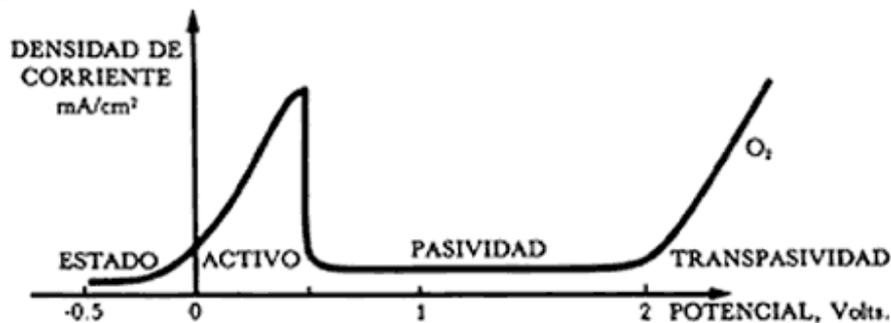


Figura II-11. Se presenta el diagrama que se obtiene para el caso de un acero en una solución de ácido sulfúrico, H_2SO_4 .

Si a partir del valor del potencial de corrosión, y mediante la fuente externa de potencial, se aumenta éste en la dirección positiva (anódica), se puede llegar a obtener el llamado diagrama o curva de polarización potenciodinámica, la cual es de mucha utilidad para prever y predecir el comportamiento de materiales metálicos en unas condiciones dadas (figura II-11).

Los conceptos mostrados anteriormente se utilizan de manera cotidiana tanto en el estudio de la corrosión como en los métodos para el control de la misma. Por lo que es muy importante su conocimiento y comprensión para el análisis de los resultados que se obtienen mediante el uso de inhibidores de corrosión.

CAPITULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo, se mencionan los pasos que se emplearon para realizar la selección de los diferentes compuestos orgánicos evaluados como inhibidores de corrosión, así como un diagrama de flujo con la metodología y una tabla con las características de los compuestos.

III-1 Pasos de la metodología

1° Elegir los compuestos a evaluar, el medio corrosivo a utilizar, las condiciones de operación a evaluar y las técnicas de evaluación. En este trabajo, se utilizan los compuestos seleccionados en trabajos previos [3,4], los cuales han funcionado en medio ácido en ausencia de H_2S . Dichos compuestos se presentan en la tabla III.1. El medio corrosivo es similar al propuesto en la norma NACE TM 0177 con sulfuro de hidrógeno (H_2S) y se evalúan diferentes concentraciones de los compuestos sin agitación y a 1000 rpm. Las técnicas de evaluación que se utilizan en este trabajo son la Polarización Lineal y las Curvas de Polarización o Polarización de Tafel.

2° Disolver los compuestos con un solvente adecuado. La disolución de los compuestos se realizó con dimetil sulfóxido (DMSO) que se utiliza como solvente para pruebas como son la resonancia magnética nuclear (RMN) y que disuelve a

la mayoría de los compuestos orgánicos, dado que los compuestos aquí utilizados no son solubles en medio acuoso por sí solos.

3° Preparar el medio corrosivo en el que se evaluarán los compuestos. Para propósitos de este trabajo, el medio corrosivo se prepara con agua desionizada y deaerada con nitrógeno durante media hora; después se agrega reactivos grado analítico para lograr la siguiente composición: 0.04 M de Ácido acético (CH_3COOH), Acetato de sodio (NaCOOCH_3), esto para mantener un $\text{pH} = 3.5$ y 30,172 ppm Cl^- (0.52 M agregándolo como NaCl).

4° Preparación del electrodo de trabajo e instalación de la celda electroquímica. En este caso se utilizó material de acero al carbono SAE 1018 con un área transversal de 0.7126 cm^2 , el cual se pulió mecánicamente antes de cada experimento utilizando lijas de carburo de silicio grado 240 y 600, con el fin de obtener una superficie totalmente limpia y homogénea. Se instala la celda electroquímica típica de tres electrodos (como se muestra en la figura III.1) que consta de un electrodo calomel saturado (SCE) como referencia, una barra de grafito como contra electrodo (ambos acoplados en un compartimiento separado o capilar de Luggin) y el electrodo de trabajo. Este último acoplado a un cilindro de teflón de tal manera que el área transversal es la única área expuesta al ambiente corrosivo. Los electrodos son sumergidos en el ambiente corrosivo preparado en el punto 2.

La celda electroquímica fue montada en un vaso de precipitados de 100 ml que funge como reactor, el cual para cada prueba contenía 50 ml de solución corrosiva; dentro de esta se sumergieron los tres electrodos. El electrodo de

calomel y el contraelectrodo fueron colocados simétricamente alrededor del electrodo de trabajo.

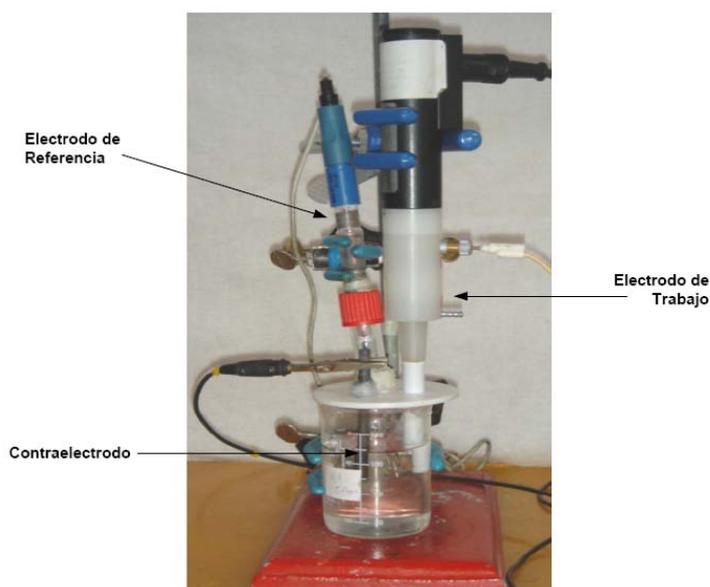


Figura III.1 Arreglo de la celda.

Cuando se aplica agitación al sistema se hace uso de un disco rotatorio y un controlador de velocidades.

NOTA: Como ya se mencionó (en la introducción) se utilizó acero al carbono SAE 1018 como electrodo de trabajo principalmente por que es uno de los aceros más utilizados en la industria del petróleo para evaluación de inhibidores de corrosión, es un material de bajo costo, es fácil de adquirir, se puede mecanizar en todas las condiciones, es resistente a cambios drásticos de temperatura y dúctil.

5° Conectar la celda electroquímica al equipo de medición e iniciar la prueba. Una vez montada la celda, ésta es conectada a un equipo de control de potencial llamado Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB (modelo PGSTAT 30) acoplado a una PC (figura III-2) para la obtención de datos experimentales, la cual tiene un

software denominado General Purpose Electrochemical System (GPES) donde se especifica el método electroquímico a utilizar. Para propósitos de este trabajo, se utilizó la polarización potenciodinámica y en el programa se ajustan los datos bajo los cuales se desean obtener resultados y bajo que condiciones (Ej. Curva anódica o catódica, en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300 \text{ mV}$ y con una velocidad de barrido es de 0.1 mV/seg); posteriormente se activa el equipo y el programa para iniciar la medición.



Figura III.2 AUTOLAB acoplado al equipo de computo para la obtención de datos experimentales.

6° Tener las mismas condiciones energéticas. Si los resultados obtenidos muestran las mismas condiciones energéticas, es decir sin variaciones del potencial de corrosión o el potencial a circuito abierto, se grabarán los datos para su análisis. De lo contrario se regresa al paso II para realizar nuevamente la prueba.

7° Llevar a cabo las mediciones para obtener las curvas de Polarización Potenciodinámica del sistema, anódica y catódica sin aditivos, en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 20$ mV para la polarización lineal y $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV para polarización de Tafel. Es importante mencionar que se debe realizar la evaluación del efecto que tiene el disolvente en el sistema en estudio con el fin de restarlo de los resultados obtenidos con los compuestos.

8° Evaluar el efecto de los compuestos orgánicos utilizados variando la concentración. En este trabajo se utilizaron concentraciones de 25, 50 y 100 ppm.

9° Extraer los parámetros de corrosión a partir de los resultados obtenidos en los pasos 7 y 8.

10° Comparar los resultados y extraer los compuestos que presenten mayor disminución de las corrientes de corrosión.

11° Seleccionar los compuestos que presenten mayores eficiencias de inhibición a la corrosión.

III-2 Diagrama de flujo

Con el propósito de hacer más fácil la visualización de la metodología utilizada en la evaluación de los compuestos orgánicos con características de inhibición contra la corrosión se presenta el diagrama de flujo de la figura III.3.

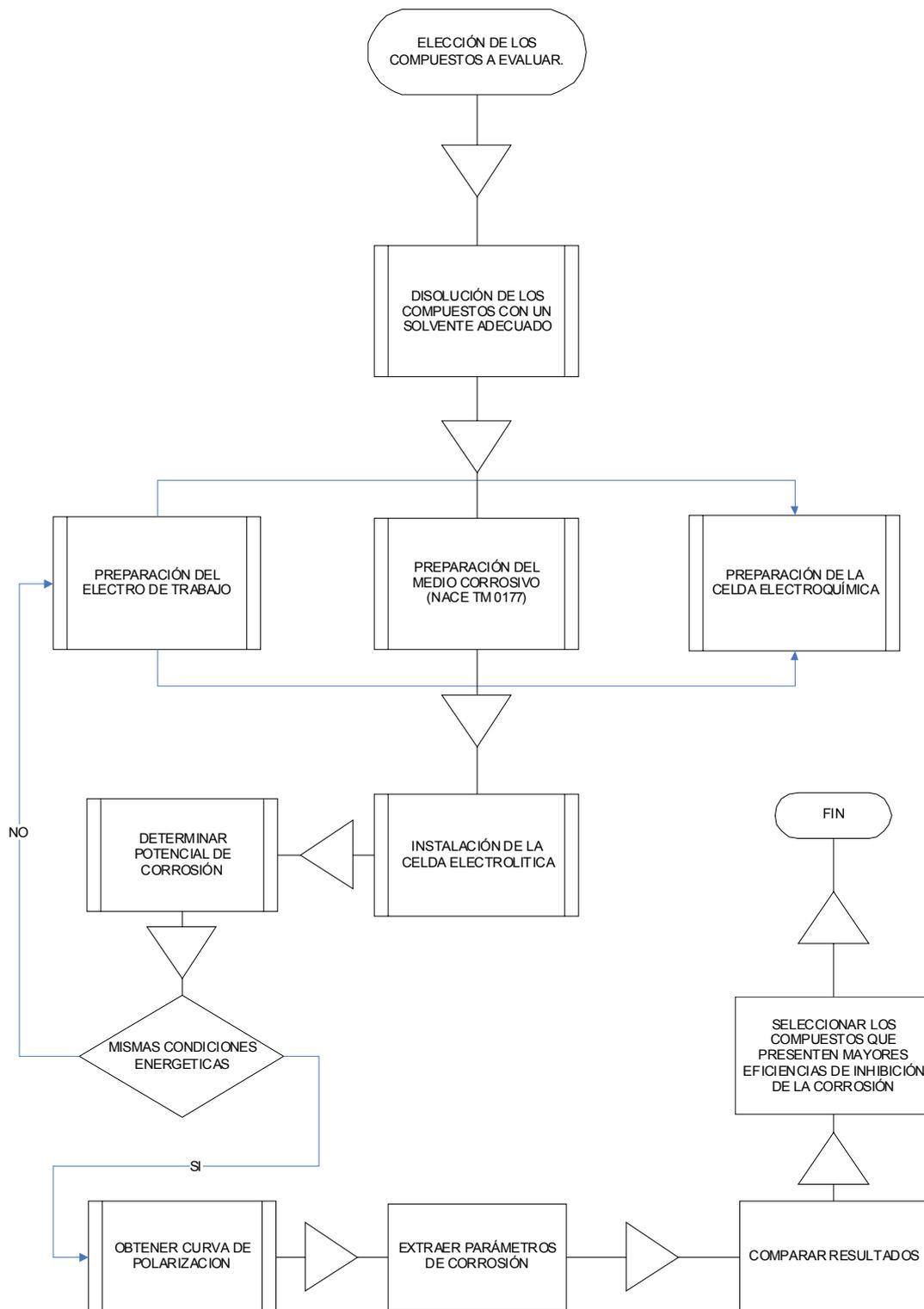
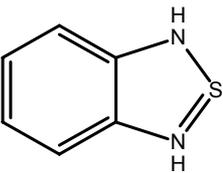
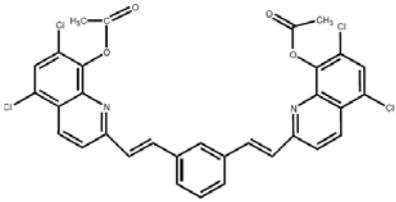
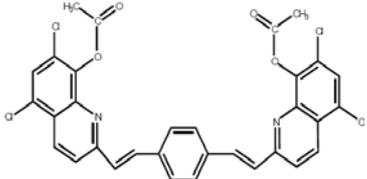
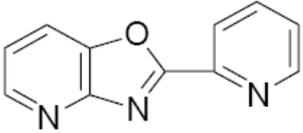


Figura III.3 Diagrama de flujo de la metodología llevada a cabo en esta tesis.

III-3 Compuestos orgánicos

La estructura de los compuestos utilizados en el presente trabajo se muestra a continuación, así como las denominaciones que se les dio para la posterior identificación en los resultados.

Tabla III-1. Estructura (fórmula), nombre y denominación de los compuestos utilizados en este trabajo.

Estructura (fórmula)	Nombre	Denominación
	<p>Bencimidazol-2-tiona</p>	<p>Bencimidazol</p>
	<p>Isofetaldehido + 5,7-dicloro 8-Hidróxiquinaldina</p>	<p>Iso</p>
	<p>Tereftalaldehido + 5,7-dicloro 2-metil-8-quinolinol</p>	<p>Tere</p>
	<p>2-Piridin-2-yl-oxazolo[4,5-b] piridina</p>	<p>Piridin</p>

CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran los resultados de la evaluación de la eficiencia de inhibición, para el sistema, en ausencia y presencia de los diferentes compuestos mediante el uso de técnicas electroquímicas, sin agitación y agitando el sistema a 1000 revoluciones por minuto.

IV-1 Evaluación del efecto de la concentración de los diferentes compuestos en el sistema

En trabajos previos [2,3] se observó que la presencia del solvente no modifica la respuesta electroquímica respecto al sistema en ausencia del mismo, cuando se utilizan las cantidades necesarias para obtener las diferentes concentraciones de los compuestos a evaluar.

IV-1.1 Curvas de polarización de los compuestos obtenidas variando la concentración

En este apartado se muestran las curvas de polarización obtenidas cuando se modifica la concentración de cada uno de los compuestos en comparación con el sistema en ausencia de los mismos (blanco).

IV-1.1.1 Piridin

En la figura IV-1 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Piridin sin agitación. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es mayor hacia la parte catódica, observándose que las corrientes son mucho menores que el blanco. También se observa que las concentraciones que tienen mayor efecto de inhibición son en 50 y 100 ppm.

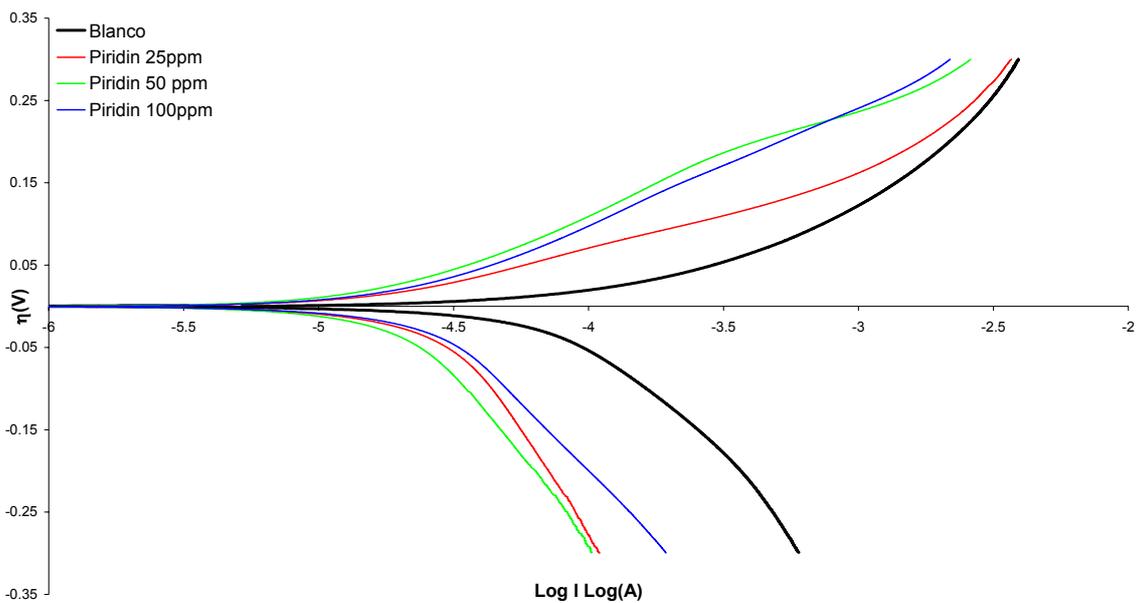


Figura IV-1. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Piridin sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

En la figura IV-2 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Piridin con una agitación de 1000 rpm. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es mayor

hacia la parte catódica, observándose que las corrientes son un poco menores que el blanco. También se observa que la concentración que tiene mayor efecto de inhibición es en 100 ppm.

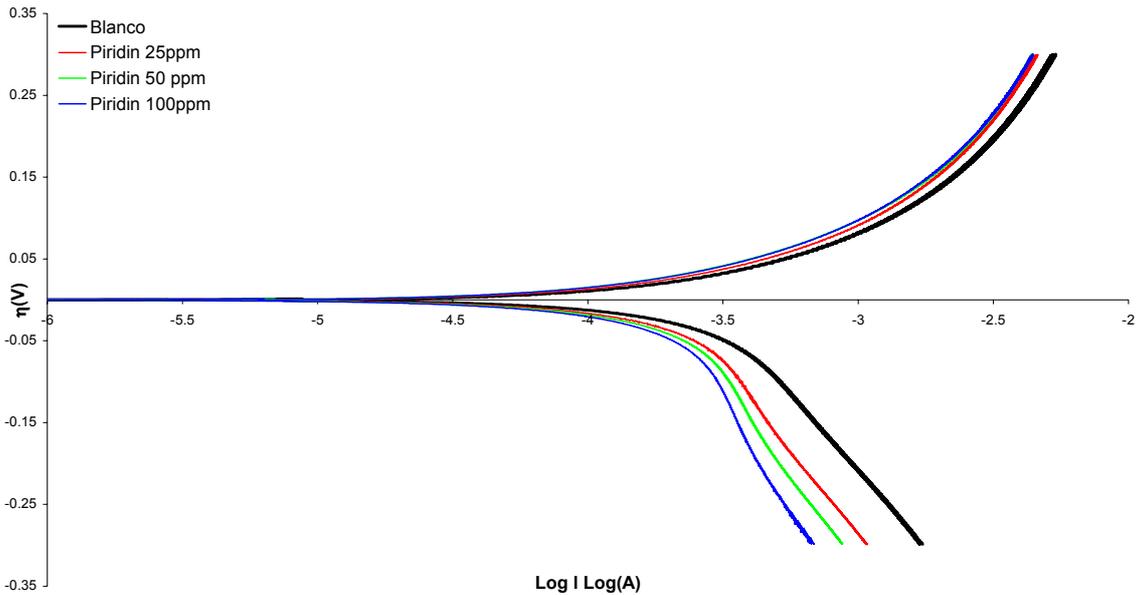


Figura IV-2. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Piridin con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

Es importante un análisis cuantitativo para determinar en que concentración el Piridin tiene un mejor comportamiento como inhibidor de corrosión, para lo cual se calcularon algunos de los parámetros de corrosión tales como el potencial de corrosión, la resistencia de polarización, la corriente de corrosión, así como la eficiencia de inhibición a la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla IV-1 y se discuten más adelante en la sección IV-1.2.

IV-1.1.2 Tere

En la figura IV-3 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Tere sin agitación. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es muy similar tanto en la parte catódica como anódica, observándose que las corrientes son menores que el blanco. También se observa que las concentraciones que tienen mayor efecto de inhibición son en 25 y 100 ppm.

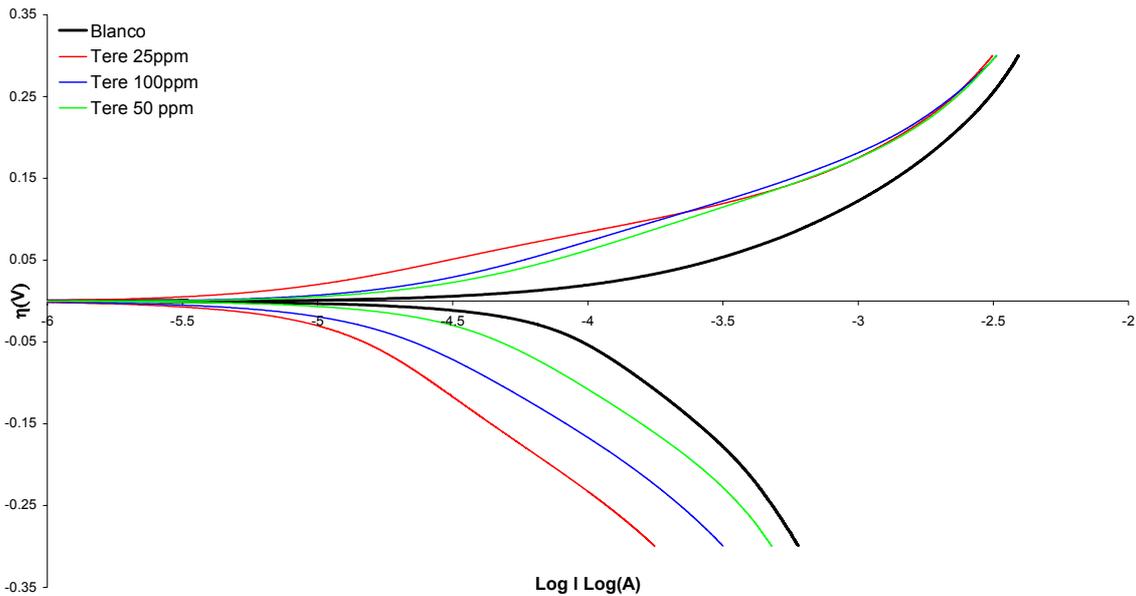


Figura IV-3. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Tere sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

En la figura IV-4 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Tere con agitación. En ella se

observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es mayor hacia la parte catódica, observándose que las corrientes son menores que el blanco. También se observa que la concentración que tienen mayor efecto de inhibición es en 50 ppm.

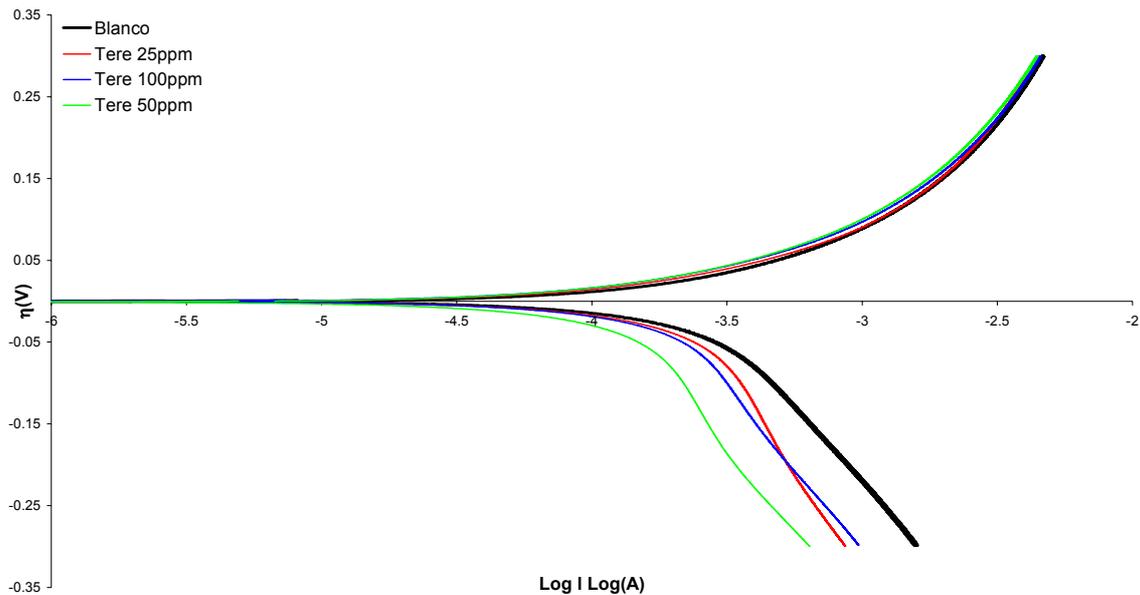


Figura IV-4. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Tere con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

IV-1.1.3 Iso

En la figura IV-5 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Iso sin agitación. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es muy similar en todas las concentraciones anódicas y en la parte catódica tiene una separación con

respecto a la concentración. También se observa que la concentración que tienen mayor efecto de inhibición es en 25 ppm.

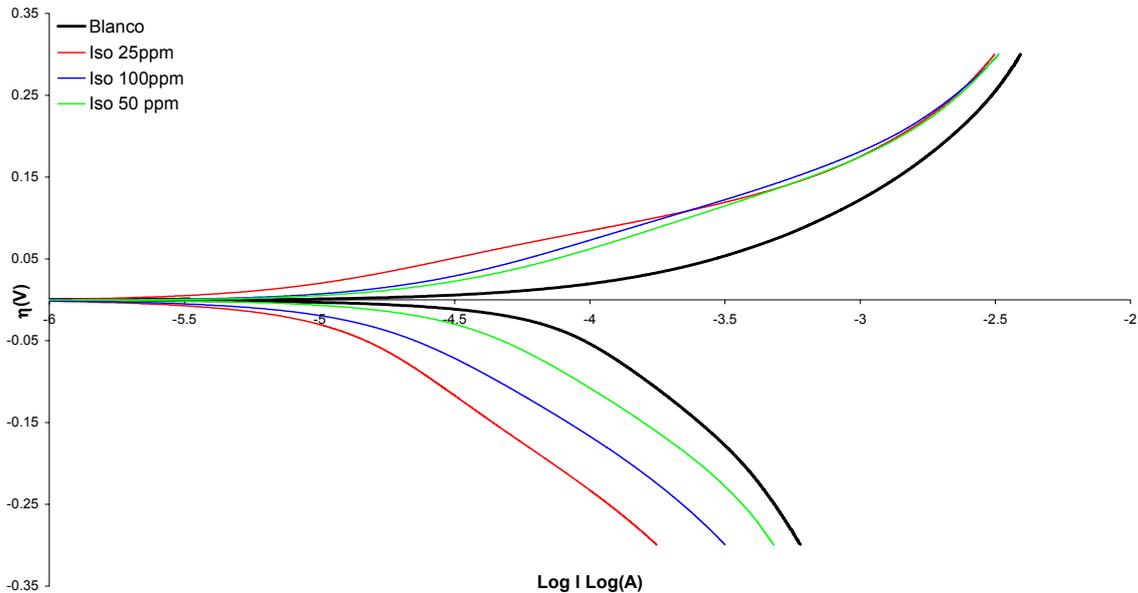


Figura IV-5. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Iso sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

En la figura IV-6 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Iso con agitación. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es muy similar en todas las concentraciones anódicas y catódicas. También se observa que en todas las concentraciones tiene un rendimiento muy pobre.

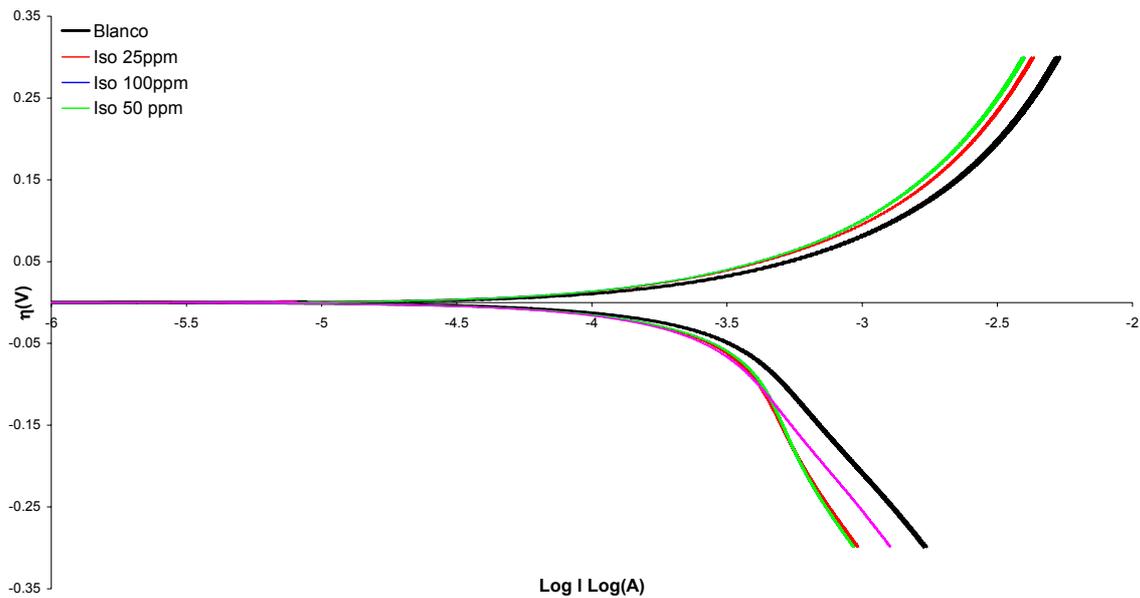


Figura IV-6. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Iso con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

IV-1.1.4 Bencimidazol.

En la figura IV-7 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Bencimidazol sin agitación. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es muy similar tanto en la parte catódica como anódica, observándose que las corrientes son menores que el blanco. También se observa que la concentración que tienen mayor efecto de inhibición es en 50 ppm.

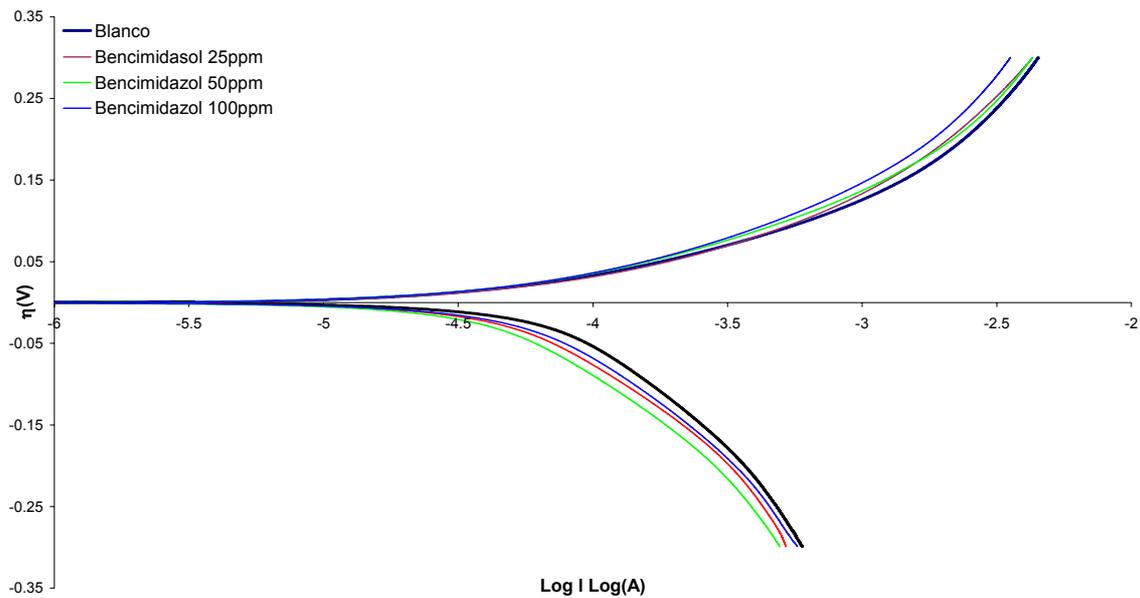


Figura IV-7. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Bencimidazol sin agitación. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

En la figura IV-8 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25, 50, 100 ppm del compuesto Bencimidazol con agitación. En ella se observa que la presencia de este compuesto orgánico provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es muy similar tanto en la parte catódica como anódica, observándose que las corrientes son menores que el blanco. También se observa que la concentración que tienen mayor efecto de inhibición es en 25 ppm.

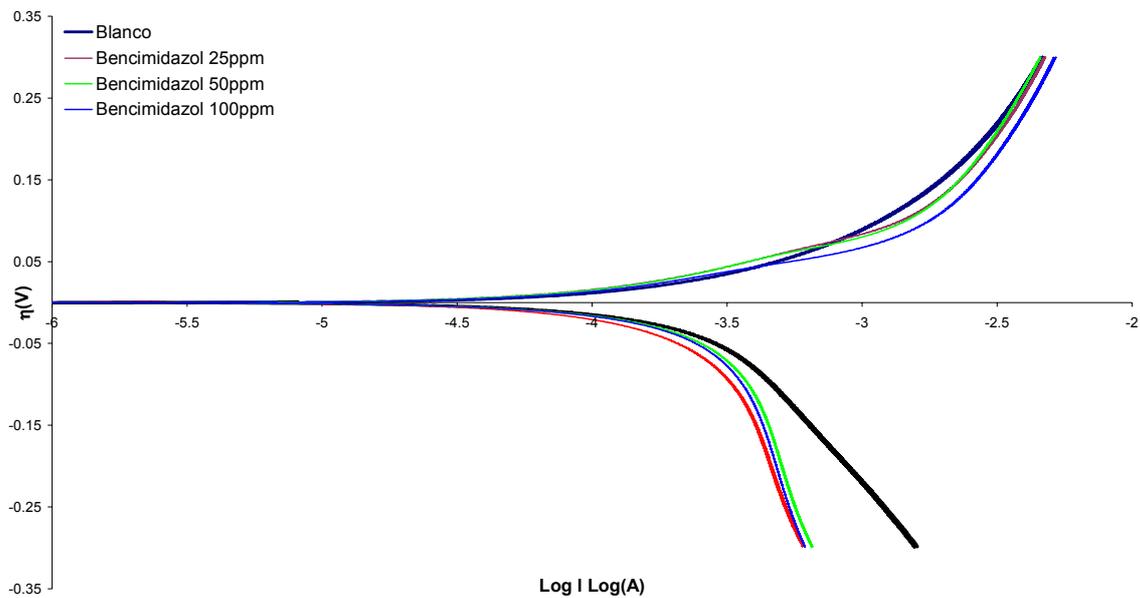


Figura IV-8. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 ppm de Bencimidazol con agitación (1000 ppm). La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

IV-2 Comparación de las curvas de polarización de los diferentes compuestos sin agitación con variación de la concentración

En esta parte se presenta la comparación de las curvas de polarización para los diferentes compuestos a 25, 50 y 100 ppm. Con el fin de observar los efectos que tiene cada compuesto y compararlos entre sí cuando se agrega la misma cantidad.

IV-2.1 Curvas de polarización obtenidas con 25 ppm de los compuestos

En la figura IV-9 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos. En ella se observa que la presencia de los diferentes compuestos orgánicos provoca una disminución en las

corrientes de oxidación, respecto al blanco. El efecto es mayor hacia la parte catódica, observándose que las corrientes son mucho menores que el blanco. También se observa que los compuestos que tienen mayor efecto de inhibición son el Tere y el Piridin. Por otro lado, el Iso y el bencimidazol presentan prácticamente el mismo efecto hacia la parte catódica.

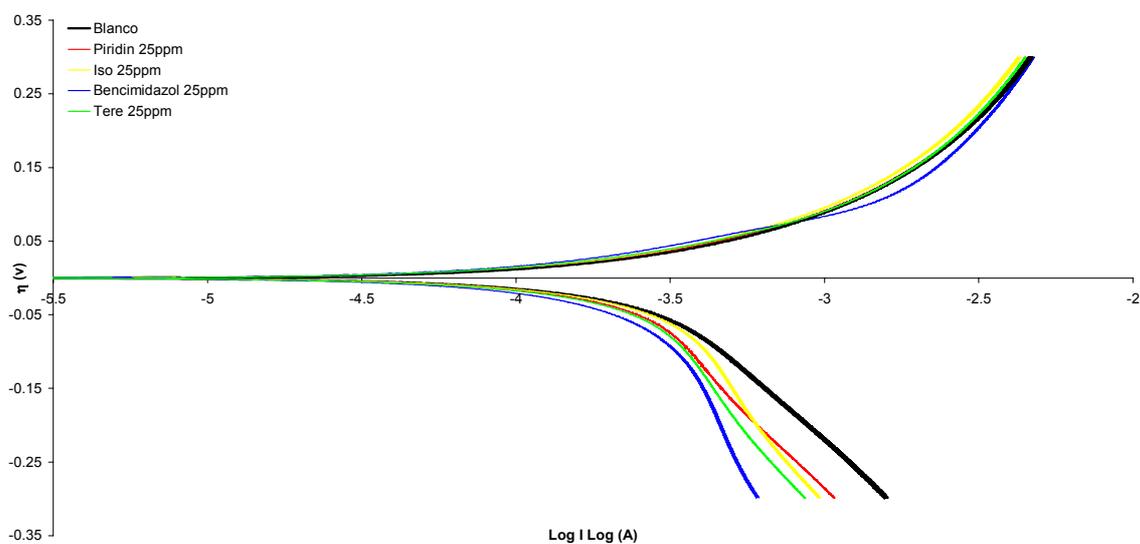


Figura IV-9. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

IV.2.1 Curvas de polarización obtenidas con 50 ppm de los compuestos

En la figura IV-10 se muestran los resultados de aumentar la concentración a 50 ppm de los compuestos orgánicos. En ella se observa que el compuesto Piridin tiene un mejor desempeño que los demás inhibidores tanto en la curva anódica como en la catódica. Para el Bencimidazol, se observa el mismo comportamiento que a 25 ppm, indicando que un aumento en la concentración no mejora el funcionamiento del compuesto. Por otro lado, el compuesto Iso tiene el mismo comportamiento que el Tere y el Bencimidazol en la curva catódica, aunque a

sobrepotenciales muy anódicos muestra una disminución de la velocidad de oxidación mayor que éstos. En el caso del compuesto Tere, se observa que el aumento en la concentración provoca también un aumento en las velocidades de oxidación y reducción respecto a la concentración de 25 ppm.

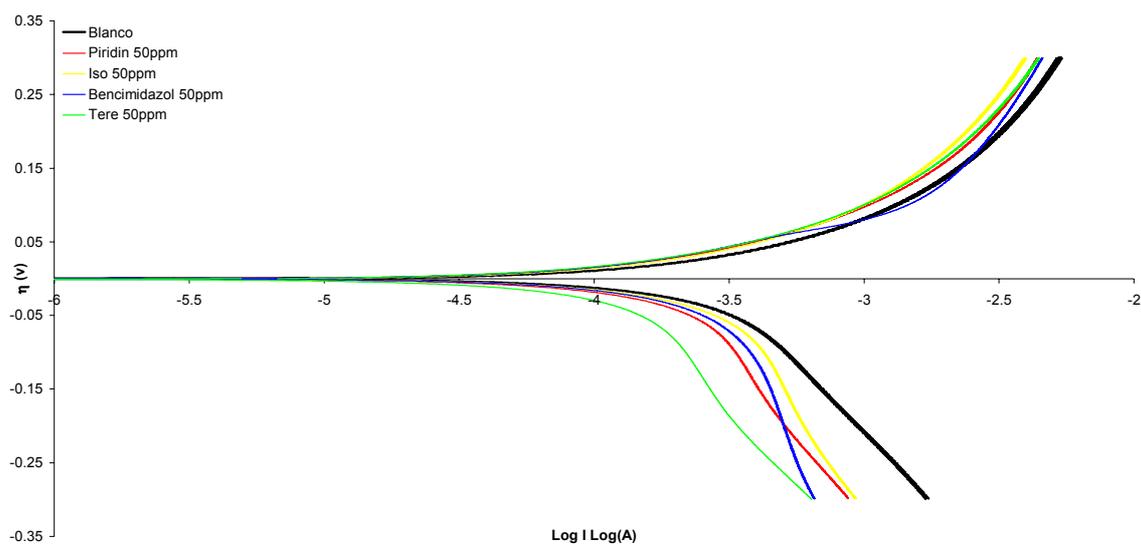


Figura IV-10. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 50 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

IV-2.1 Curvas de polarización a 100 ppm

El efecto de la presencia de 100 ppm de los compuestos en evaluación, se muestra en la figura IV-11. En esta concentración de los compuestos se observa que el Piridin es el que provoca la mayor disminución de las corrientes de oxidación y reducción. El Tere muestra que la concentración de 100 ppm es más efectiva que a 50 ppm pero no tanto como a 25 ppm. En el caso del Iso se observa que a mayor concentración la velocidad de corrosión aumenta tanto en la curva

anódica como en la catódica. El Bencimidazol tiene el mismo comportamiento que en las concentraciones de 25 y 50 ppm indicando que este compuesto no es el más adecuado para el medio ácido amargo.

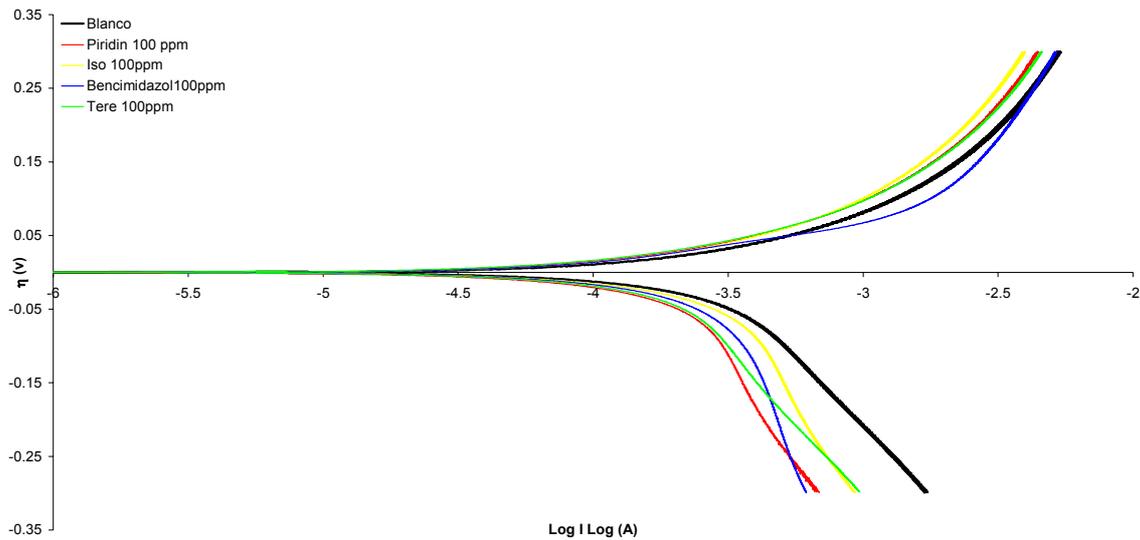


Figura IV-11. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

IV-3 Extracción de los parámetros de corrosión a partir de las curvas de polarización

En la tabla IV-1 se muestran los parámetros de corrosión (Potencial de corrosión, E_{corr} , Resistencia de polarización, R_p , Densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , Porcentaje de eficiencia de inhibición a la corrosión, %E) determinados para cada uno de los compuestos en las diferentes concentraciones utilizadas y en ausencia y presencia de 1000 rpm. En el apéndice B se muestra la manera en que se calculó la eficiencia de inhibición a la corrosión.

A continuación se resume de manera separada el análisis y discusión de dichos parámetros. Posteriormente se hace una interpretación general de los parámetros de todos los compuestos.

IV-1.2.1 Piridin sin agitación

En la tabla IV-1 se observa que el potencial de corrosión en presencia del Piridin sin agitación a diferentes concentraciones no varía mucho, sin embargo se hace más anódico. Ahora bien, con respecto a la R_p se tiene un aumento considerable, en las diferentes concentraciones, siendo mayor a 50 ppm, este aumento en la R_p , indica una disminución de la velocidad de corrosión. Asimismo la densidad de corriente de corrosión presenta una disminución considerable. Con esta información se obtuvo la eficiencia de inhibición a la corrosión, siendo mayor a 50 ppm, aunque también tiene una buena eficiencia a 25 ppm y a 100 ppm, ya que es mayor a 65% en ambos casos.

En la misma tabla se muestran los parámetros de corrosión para el sistema con agitación a 1000 rpm, en ella se indica que el potencial de corrosión en las diferentes concentraciones también se hace más anódico, con respecto a la R_p , no se tiene un aumento considerable, sin embargo a medida que aumenta la concentración, también aumenta un poco la R_p , en cuanto a la densidad de corriente de corrosión, esta se mantiene en el mismo orden de magnitud, lo que implica que la velocidad de corrosión no se disminuye en gran cantidad, por lo que la eficiencia del inhibidor en todos los casos no supera el 30%.

IV-1.2.2 Tere sin agitación

En la tabla IV-1 se indican los parámetros de corrosión determinados para el Tere, en las diferentes concentraciones, sin agitación, así pues se muestra que el potencial de corrosión del sistema en presencia de las diferentes concentraciones varía muy poco con tendencia a hacerse más anódico, siendo a 25 ppm donde se provoca un cambio mayor en el potencial de corrosión estableciéndolo más anódico. Para el caso de la R_p , se muestra un aumento importante, siendo mayor para 25 y 100 ppm, este comportamiento de la R_p , puede deberse a la formación de una película protectora de productos de corrosión. Al calcular la densidad de corriente de corrosión, esta presenta una disminución, y la mayor disminución es a 100 ppm. Por último, la eficiencia de inhibición a la corrosión, muestra que a 25 ppm y a 100 ppm se tiene una eficiencia mayor a 70%, mientras que para 50 ppm, solo se tiene una eficiencia del 54%.

Para el sistema en presencia de los diferentes compuestos, agitando la solución a 1000 rpm, se observa que el E_{corr} , también se va haciendo más anódico. Con respecto a la R_p , esta presenta un mayor aumento a 50 ppm, contrario a cuando no se agitó la solución, ya que en esta concentración era cuando se tenía un menor aumento en la R_p . La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en presencia de 25 ppm y 100 ppm se encuentra en el mismo orden de magnitud que en el blanco, sin embargo para 50 ppm, si se muestra una disminución considerable. Finalmente la eficiencia de inhibición a la corrosión se presenta a 50 ppm, siendo esta del 46%.

IV-1.2.3 Iso sin agitación

En la tabla IV-1, se muestran los parámetros de corrosión calculados para el compuesto Iso a diferentes concentraciones sin agitación, en ella se observa que el E_{corr} del sistema varía muy poco con tendencia a hacerse más anódico, en cuanto a la R_p , presenta un pequeño aumento a 25 ppm y a 50 ppm, lo que no ocurre en presencia de 100 ppm, asimismo la densidad de corriente de corrosión presenta una disminución a 25 ppm y a 50 ppm, sin embargo a 100 ppm, al contrario ésta presenta un aumento. Con esta información se determinó la eficiencia de inhibición a la corrosión, siendo muy similar para 25 ppm y 50 ppm.

En la misma tabla se indican los parámetros de corrosión para el sistema a diferentes concentraciones agitando a 1000 rpm. En esta se observa que el E_{corr} varía muy poco con una tendencia a hacerse más anódico. En cuanto a la R_p , esta presenta un pequeño aumento en todos los casos con respecto al blanco, la densidad de corriente de corrosión tampoco presenta una disminución considerable, todo esto se ve reflejado en la eficiencia de inhibición a la corrosión la cual no excede el 7% en las diferentes concentraciones.

IV-1.2.4 Bencimidazol sin agitación

Los resultados mostrados en la tabla IV-1, indican los parámetros de corrosión para el Bencimidazol en presencia de diferentes concentraciones sin agitación, en ella se puede observar que el E_{corr} tiene una pequeña variación, con una tendencia

anódica. La resistencia de polarización presenta un pequeño aumento con respecto al blanco, siendo mayor a 50 ppm, las densidades de corriente de corrosión son del mismo orden de magnitud que el blanco, sin embargo si disminuyen un poco, con esto se puede decir que la velocidad de corrosión no disminuye considerablemente. Finalmente la eficiencia de inhibición a la corrosión, es mayor a 50 ppm, siendo del 37%.

En la tabla IV-1 se observa que el potencial de corrosión del sistema en presencia de los compuestos Piridin y Bencimidazol varía muy poco con tendencia a hacerse más anódico, especialmente cuando se utilizan 100 ppm de Piridin. Por otro lado, el Iso y el Tere provocan un cambio mayor en el E_{corr} haciéndolo más anódico. Lo anterior se puede interpretar como la acción del inhibidor con la superficie metálica, posiblemente formando una película protectora de productos de corrosión.

Por otro lado, la resistencia de polarización (R_p) muestra en general un aumento, excepto para el compuesto Iso a 100 ppm. El aumento que muestra la R_p indica una disminución de la velocidad de corrosión, siendo mayor para el Piridin en todas las concentraciones utilizadas y para el Tere a 25 y a 100 ppm. El comportamiento mostrado en la R_p puede deberse a la formación inmediata de una película protectora de productos de corrosión, lo que no sucede con el Iso a 100 ppm, ya que la R_p es prácticamente la misma que para el sistema sin aditivos. En esos casos la disminución que se observa en las corrientes de las curvas de polarización indica que el mecanismo es el mismo que en ausencia del compuesto.

Tabla IV-1 Parámetros de corrosión extraídos a partir de las curvas de polarización para los diferentes compuestos; a 25, 50 y 100 ppm de concentración y en ausencia y presencia de 1000 rpm de agitación.

Compuesto	Conc. (ppm)	E_{corr} (V)/ESC	R_p (Ω/cm^2)	$i_{corr}^{R_p}$ (A/cm ²)	% E
Sin Agitacion					
Blanco	0	-0.7051	687	5.73E-05	-----
PIRIDIN	25	-0.6941	2246	1.75E-05	69%
	50	-0.7007	2872	1.37E-05	76%
	100	-0.6625	2014	1.96E-05	66%
Bencimidazol	25	-0.7018	938	4.20E-05	27%
	50	-0.696	1092	3.61E-05	37%
	100	-0.697	846	4.66E-05	19%
ISO	25	-0.6458	947	4.16E-05	27%
	50	-0.6615	1018	3.87E-05	32%
	100	-0.6839	495	7.96E-05	-----
TERE	25	-0.6575	2562	1.54E-05	73%
	50	-0.6784	1482	2.66E-05	54%
	100	-0.6581	3098	1.27E-05	78%
Con Agitacion de 1000 rpm					
Blanco	0	-0.6367	232	1.70E-04	----
Piridin	25	-0.6004	264	1.49E-04	12%
	50	-0.5879	287	1.37E-04	19%
	100	-0.583	315	1.25E-04	27%
Bencimidazol	25	-0.5411	323	1.22E-04	28%
	50	-0.5449	258	1.53E-04	10%
	100	-0.5434	269	1.47E-04	14%
ISO	25	-0.5844	244	1.61E-04	5%

Compuesto	Conc. (ppm)	E_{corr} (V)/ESC	R_p (Ω/cm^2)	$i_{corr}^{R_p}$ (A/cm ²)	% E
	50	-0.5878	247	1.60E-04	6%
	100	-0.5841	237	1.66E-04	2%
TERE	25	-0.5859	274	1.44E-04	15%
	50	-0.5612	429	9.17E-05	46%
	100	-0.5968	299	1.32E-04	22%

Cuando se analiza la densidad de corriente de corrosión, se observa que todos los compuestos la mantienen en el mismo orden que para el sistema blanco aunque para el Piridin en todas sus concentraciones, y para el Tere a 25 y 100ppm se observa una densidad de corriente mucho menor que en los demás casos.

Finalmente, la eficiencia de inhibición a la corrosión muestra que el compuesto Piridin tiene un efecto importante sobre la velocidad de corrosión, presentando eficiencias mayores al 65 %, así como el Tere que presenta mejores resultados a 25 ppm y a 100 ppm.

IV-5 Curvas de polarización obtenidas con los diferentes compuestos y con agitación

Se trazaron curvas de Polarización en el intervalo de potenciales de $E_{corr} \pm 300$ mV, tanto en el medio sin aditivos como en presencia de los compuestos a

evaluar. Dichos compuestos también se probaron en concentraciones de 25, 50 y 100 ppm.

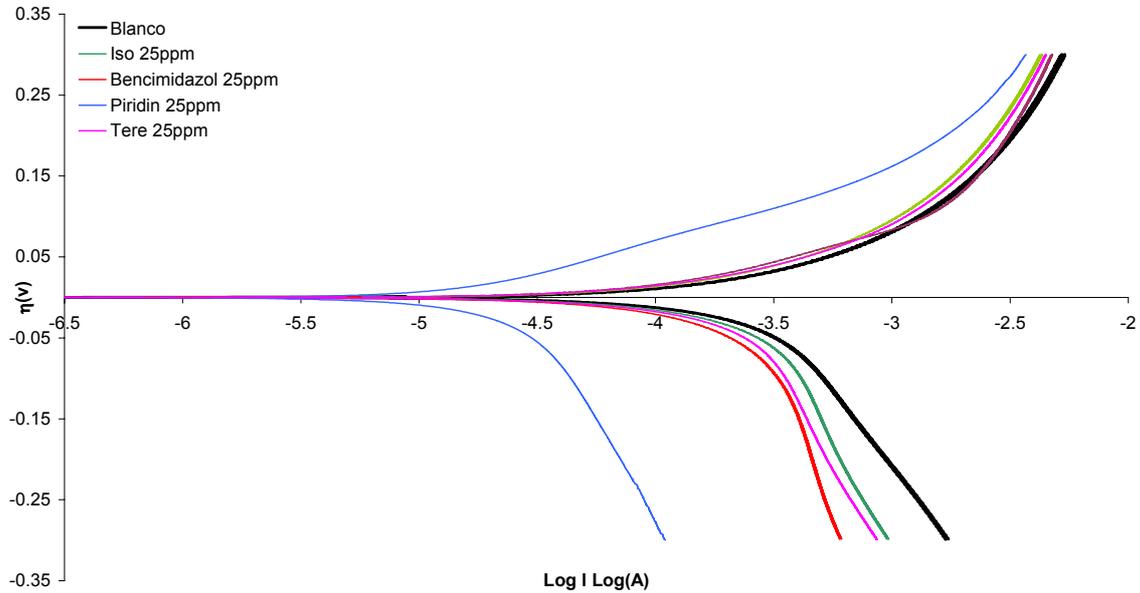


Figura IV. 12. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25 ppm con 1000 rpm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

En la figura IV-12, se muestran las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos. En ella se observa que la presencia de los diferentes compuestos orgánicos provoca una disminución en las corrientes de oxidación, respecto al blanco a excepción del Bencimidazol que tiene un ligero aumento en la parte anódica. El efecto es mayor hacia la parte catódica, observándose que las corrientes son menores que el blanco. También se observa que los compuestos que tienen un efecto similar de inhibición son el Tere Piridin e Iso. Por otro lado, el Bencimidazol presenta un mejor desempeño en la parte catódica que los demás inhibidores.

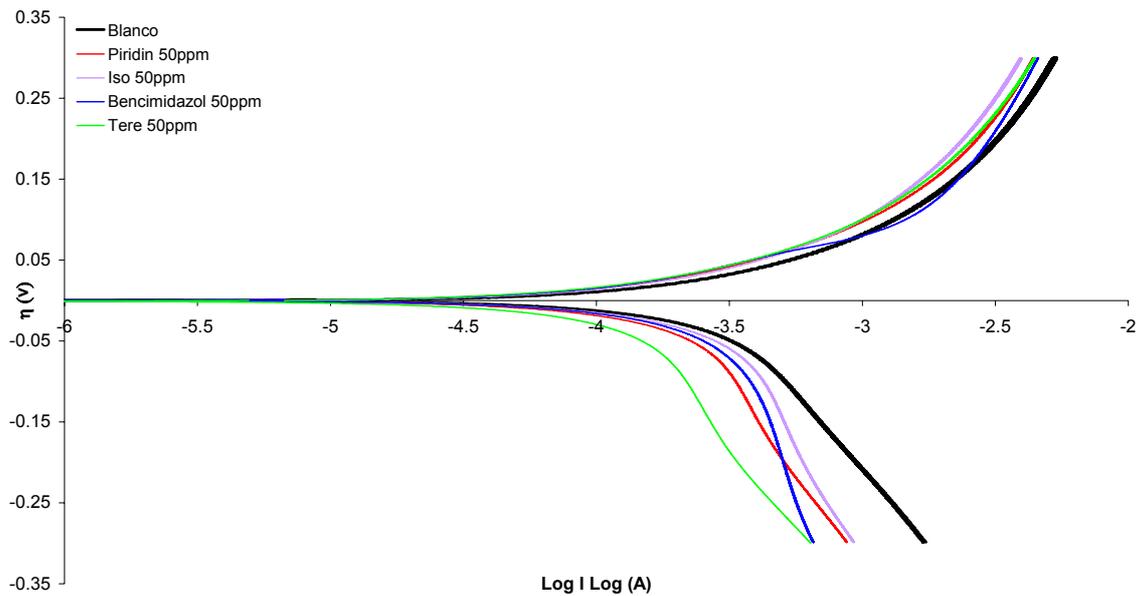


Figura IV-13. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 50 ppm con 1000 rpm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

En la figura IV- 13 se presentan los resultados de aumentar la concentración a 50 ppm de los compuestos orgánicos. En ella se observa que el compuesto Tere tiene un mejor desempeño que los demás inhibidores tanto en la curva anódica como en la catódica. Para el Bencimidazol, se observa el mismo comportamiento que a 25 ppm, indicando que un aumento en la concentración no mejora el funcionamiento del compuesto. Por otro lado, el compuesto Iso tiene el mismo comportamiento que el Piridin en la curva catódica, aunque a sobrepotenciales muy anódicos muestra una disminución de la velocidad de oxidación mayor que éste. En el caso del compuesto Tere, se observa que el aumento en la concentración provoca también una disminución en las velocidades de oxidación y reducción respecto a la concentración de 25 ppm.

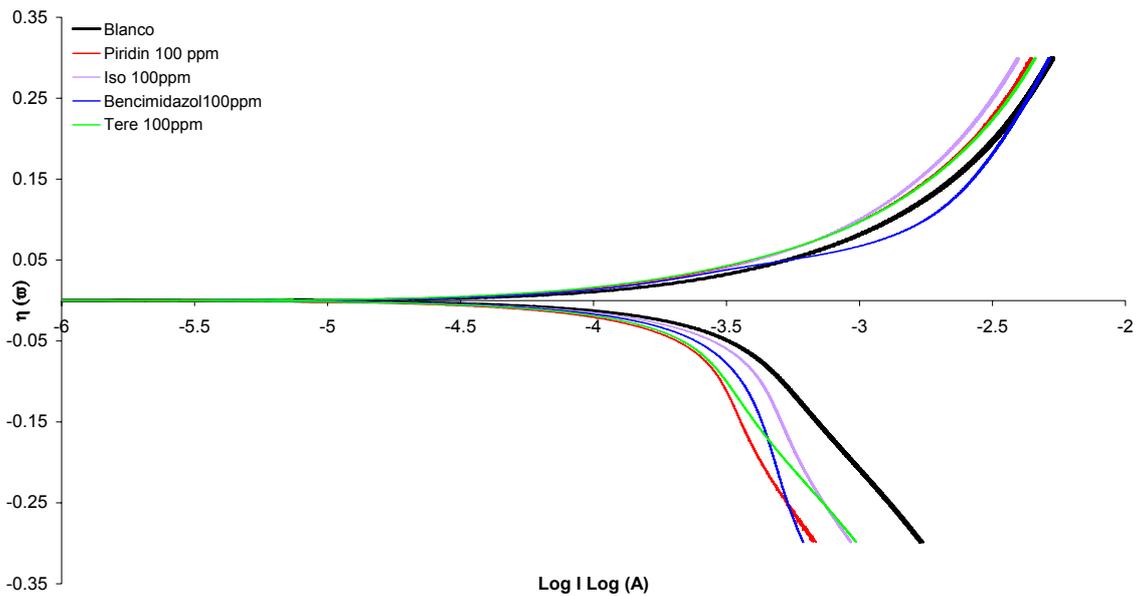


Figura IV-14. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100 ppm con 1000 rpm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 1 mV/s.

El efecto de la presencia de 100 ppm de los compuestos en evaluación, se observa en la figura IV-14. En esta concentración se observa que el Piridin es el que provoca la mayor disminución de las corrientes de oxidación y reducción. El Tere muestra que la concentración de 50 ppm es más efectiva que a 100 ppm y 25 ppm. En el caso del Bencimidazol se observa que es más efectivo con 25 ppm. El Iso tiene el mismo comportamiento que en las concentraciones de 25 y 50 ppm indicando que este compuesto no es el más adecuado para el medio ácido amargo en un sistema con agitación...

Los resultados mostrados en las figuras IV-12, IV-13 y IV-14, indican de manera cualitativa que los compuestos evaluados provocan una disminución de la velocidad de corrosión del sistema en presencia de ellos, sin embargo es

importante complementarlo con un análisis cuantitativo que permita determinar cuál de estos compuestos es el más eficiente como inhibidor de corrosión.

Al igual que antes se determinaron algunos de los parámetros de corrosión, los cuales se muestran en la tabla IV-1. En esta tabla se observa que el potencial de corrosión del sistema varía poco con una tendencia a hacerse más anódico. Siendo el Bencimidazol el que provoca un cambio mayor en el E_{corr} haciéndolo más anódico. Lo anterior se puede interpretar como la acción del inhibidor con la superficie metálica, posiblemente formando una película protectora de productos de corrosión.

Por otro lado, la R_p muestra en general un aumento que indica una disminución de la velocidad de corrosión, siendo mayor para el Tere a 50 ppm, el Bencimidazol a 25 ppm y para el Piridin a 100 ppm. El comportamiento mostrado en la R_p puede deberse a la formación inmediata de una película protectora de productos de corrosión que permanecen en la superficie aún con la agitación. Cabe mencionar que los resultados son obtenidos a 10 minutos de exposición del metal en el medio y éstos podrían variar con un aumento del tiempo de inmersión.

Al hacer el cálculo de la densidad de corriente de corrosión, se observa que la presencia de los compuestos provoca una disminución de la misma excepto para el Iso que la mantiene en el mismo orden de magnitud. La mayor disminución se obtiene con el Tere a 50 ppm.

Por último, la eficiencia de inhibición a la corrosión muestra que el compuesto Tere a 50 ppm es el que tiene un efecto más importante sobre la velocidad de

corrosión, presentando una eficiencia de 46 %, aún cuando el mayor efecto está en la rama catódica. Esto es importante ya que se pueden hacer mezclas con compuestos que tienen efecto hacia la parte anódica y lograr una mayor disminución de la densidad de corriente de corrosión con la mezcla.

CONCLUSIONES GENERALES

Los primeros resultados indican que la mejor concentración del Piridin para usar es a 100 ppm y la variación de eficiencia es tan grande porque hace una capa superficial que se elimina con la agitación que hace bajar la eficiencia dramáticamente. Por otro lado el Tere se comporta de una manera muy similar a 50 ppm bajo las dos condiciones y tiene su mayor grado de eficiencia a 100 ppm sin agitación. El Iso y el Bencimidazol muestran procesos de inhibición muy pobres.

Los resultados anteriores, muestran que no todos los compuestos utilizados, cuyas características químicas son deseables para un inhibidor de corrosión, podrían ser usados en ambientes amargos. El compuesto Piridin fue el que presentó mayor eficiencia de inhibición sin agitación ya que es posible que debido a su interacción con el metal, provoque la formación de películas protectoras sobre la superficie del metal, disminuyendo la velocidad de oxidación del mismo.

Por otro lado, el compuesto Tere a 50 ppm fue el que presentó mayor eficiencia de inhibición con agitación probablemente por la formación de productos de corrosión menos solubles, disminuyendo la velocidad de oxidación del mismo. Aunque, como parte de otro trabajo, también será necesario realizar pruebas con agitación a una mezcla de algunos de los compuestos con el fin de observar si existen interacciones entre ellos y se pueden obtener mejores resultados en la inhibición de la corrosión u observar si el tiempo es un factor determinante en la formación

de productos de corrosión más insolubles que permitan el establecimiento de una capa protectora que disminuya la velocidad de corrosión.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 M. A. Veloz, Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S. Modificación por la presencia de inhibidores de corrosión. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2003.
- 2 B. S. Sastri, J. R. Perumareddi. Corrosion. Vol. 50. No. 6. 1994.
- 3 J. O. Alvarado, Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido. Tesis de licenciatura UAEH, Pachuca, Hgo., México, 2006.
- 4 "D. J. Matías, Evaluación de derivados piridínicos como inhibidores de corrosión en medio ácido. Tesis de licenciatura UAEH, Pachuca, Hgo., México, 2006."
- 5 Método Estándar NACE TM 0177. "Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S", National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
- 6 Vedage, Ramanarayanan, Mumford y Smith. "Electrochemical Growth of Iron Sulfide Films in H₂S-Saturated Chloride Media". Corrosion. Vol. 49, No.2. Febrero 1993. 114-121 pp.

- 7 Tang, Li, Si, Mu, Liu. "The synergistic inhibition between 8-hydroxyquinoline and chloride ion for the corrosion of cold rolled steel in 0.5M sulfuric acid". Materials chemistry and physics. Vol. 95. 2006. 29-38 pp.
- 8 Bentiss, Traisnel, Gengembre, Lagrenée. "Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole". Applied surface science. No. 161. Marzo 2000. 194-202 pp.
- 9 Abdallah, Helal, Fouda. "Aminopyrimidine derivatives as inhibitors for corrosion of 1018 carbon steel in nitric acid solution". Corrosion Science. Cambridge, U. K. Vol. 48. 2006. 1639-1654 pp
- 10 Li, Tang, Li, Mu, Liu. "Synergistic Inhibition between o-phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulphuric acid" Corrosion Science. Cambridge, U. K. Vol. 48. No. 2. Febrero 2006. 308-321 pp
- 11 Veloz, González. "Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S". Electrochimica Acta. No. 48. 2002. 135-144 pp.
- 12 R. Cabrera Sierra, E. Sosa M. T. Oropeza I. González. "Electrochemical Study on Carbon Steel corrosion process in alkaline sour medium". Electrochim Acta. Vol. 47. No. 13,14. 2002.
- 13 E. Sosa R. Cabrera Sierra, M. T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. González. "Electrochemically Grown passive films

on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour médium”. Electrochim Acta. Vol. 48. No. 12. 2003.

14 [Now92] : *Diffusion in Solids and High Temperature Oxidation of Metals*, éditeur J. Nowotny, éd. Trans Tech Publications, 1992

15 J. Philibert et coll., *Métallurgie: du minerai au matériau*, éd. Masson, 1998.

16 J. Ávila, J. Genescá, *Más allá de la herrumbre*, Ed. Fondo de Cultura Economica, S. A. de C.V., México, 1986

17 A. Aldez, *Electroquímica*. UNED, Madrid, 1992

18 A. Gómez C., *Química II: “La corrosión”*, Segunda Edición, LIMUSA, México 1999.

APÉNDICE A

MEDIDA DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Como se mencionó en el primer capítulo de este trabajo la corrosión se puede dar en diferentes formas dependiendo de muchos factores, entre los que se encuentran el material y el medio con el que se encuentra en contacto. La medida de la velocidad de corrosión por el método de la medida de la pérdida de peso supone el caso de la corrosión generalizada o uniforme, que es la que sufre el acero con más frecuencia.

La corrosión localizada supone muy a menudo una pérdida mínima de material, pero en cambio puede alterar drásticamente sus propiedades mecánicas. Por tanto, un control de esas propiedades mecánicas puede poner de manifiesto este tipo de ataque. Por ejemplo, un ensayo de tracción permitirá determinar la resistencia del metal atacado en comparación con una probeta del mismo material que no haya sido sometida a las condiciones del medio agresivo.

Diferentes formas de corrosión, entre ellas la corrosión fisurante que se vio como responsable de la rotura del tambor de las lavadoras automáticas, son posibles de detectar y en su caso de controlar, mediante los ensayos y sus variaciones correspondientes en las propiedades mecánicas.

La aplicación masiva de los aceros inoxidable ha traído consigo la aparición de nuevas formas de corrosión, a las que son especialmente susceptibles éstos. Por ejemplo, los aceros inoxidable austeníticos pueden sufrir la llamada corrosión intergranular, debida a una precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano, como consecuencia de un tratamiento térmico inadecuado. La localización de este tipo de corrosión puede realizarse mediante un examen metalográfico con un microscopio clásico de luz reflejada que permite visualizar la estructura superficial del metal, haciendo presente cualquier tipo de ataque, sea intergranular, como en el caso citado, o bien transgranular.

El desarrollo de los microscopios electrónicos de barrido permite actualmente lograr una excelente identificación de las formas de corrosión localizada que ocurren en los diferentes metales y aleaciones. La presencia, en muchos microscopios electrónicos de barrido, de un analizador de rayos X, permite además, un análisis puntual y con ello determinar la naturaleza de los constituyentes afectados por el proceso de corrosión, así como estudiar la influencia de ciertas adiciones y el efecto de diversos tratamientos térmicos, capaces de modificar la estructura del metal o aleación empleado.

APÉNDICE B

Cálculo de la eficiencia de inhibición a la corrosión

El cálculo del porcentaje de eficiencia, permite conocer si los compuestos orgánicos, tienen o no un buen desempeño, en la disminución de las velocidades de corrosión, para eso se necesita conocer las corrientes de corrosión del parámetro de comparación (Blanco) y de los compuestos evaluados [20].

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{i_{\text{corr (B)}} - i_{\text{corr (C)}}}{i_{\text{corr (B)}}$$

Donde:

$i_{\text{corr (B)}}$, es la densidad de corriente de corrosión del blanco.

$i_{\text{corr (C)}}$, es la densidad de corriente de corrosión del compuesto.